



TITLE:

固体高分解能NMR法による包接化合物の研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

桑原, 大介

CITATION:

桑原, 大介. 固体高分解能NMR法による包接化合物の研究. 京都大学, 1993, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1993-05-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3067531>

RIGHT:

2)

学位申請論文

固体高分解能NMR法による包接化合物の研究

分析化学および海洋化学分科

桑 原 大 介

目 次

| | |
|-----------------------------------|----|
| 第1章 序論 | 1 |
| 第2章 基礎となる理論 | 4 |
| §1 化学シフト静止粉末スペクトル | 4 |
| §2 スピンが運動しているときの化学シフト粉末スペクトル | 10 |
| §3 1次元SASS NMR法 | 24 |
| 第3章 β -シクロデキストリン/フェロセン包接化合物 | 27 |
| §1 Introduction. | 27 |
| §2 実験. | 32 |
| §3 結果. | 34 |
| §4 議論. | 44 |
| §5 考察&結論 | 49 |
| 第4章 コール酸/ γ -バレロラクトン包接化合物 | 51 |
| §1 Introduction. | 51 |
| §2 実験 | 55 |
| •試料 | 55 |

| | |
|--|----|
| ● <u>NMR測定</u> | 56 |
| ● <u>計算</u> | 56 |
| §3 結果&議論 | 58 |
| ● <u>各鏡像異性体の存在比率 (population) と分布 (distribution)</u> | 58 |
| ● <u>包接過程</u> | 64 |
| ● <u>各鏡像異性体の配座 (conformation)</u> | 66 |
| ● <u>各鏡像異性体の分子運動</u> | 75 |
| §3 結論 | 78 |
| 第5章 終わりに | 81 |
| 謝辞 | 83 |
| 参考文献 | 84 |

第1章 序論

包接化合物の歴史は、1927年のPfeifferの仕事から始まった。その当時は結合の本性がわからないまま分子化合物と呼ばれていたが、その後の分子化合物の分類が熱心に行われた時代を経て、Schlenkはその一種である包接化合物を“Inclusion Compound”と名付けた。

現在では、“原子または分子が結合してできた三次元構造の内部に適当な大きさの空孔があって、その中に他の原子または分子が一定の組成比で入り込んで特定の結晶構造をとっている物質”という定義が定着しており、骨組みを形成する化合物の方をホスト分子、空孔に入り込んでいる分子をゲスト分子と呼んでいる。

一般に、包接化合物においては、ホスト構造が中に取り込むゲスト分子を選択する。すなわち、ゲスト分子の大きさや形状がホスト構造の空孔よりも大きいと包接は起こらない。また、包接化合物中のホストとゲストの間には当然相互作用が存在するが、相互作用が強くなければ包接が起こらないということはなく、それらの間には、van der Waals 力をはじめとして、双極子間力、水素結合など様々な相互作用が存在する。

包接化合物を分類するにはその空孔の形状によって行うのが最もわかりやすい。よく見られるものには、

- 1) 一次元の筒状 (channel-like) のもの (尿素、チオ尿素など)
- 2) 三次元のかご形 (cage-like) のもの (ヒドロキノンや無機錯塩類)
- 3) 二次元の層状 (layer-like) のもの

などが存在する。

現在、包接化合物は工業的にも重要な地位を占めている。例えば尿素、チオ尿素を利用したパラフィン類の分離にみられるように、ホストがゲスト分子を選択することを利用した様々な工業的分離技術が確立しており、これからもさらに工業的利用が広がり、包接化合物を利用した新たな工業技術が発展することが期待される。

また、学問的にみても、包接化合物のサイエンスは分析化学および分離技術の一角を占め、化学的に異種の化合物の分離、構造的な異性体または位置による異性体の分離、鏡像異性体やジアステレオマーのような異性体の分離などいろいろな応用例が知られている。さらに、現在ではIR、ラマン、NMR、X線結晶解析などを用いた様々な研究がなされている。

著者はこれまで“固体状態”の包接化合物に包接されているゲスト分子の挙動について、“固体NMR法”を用いて研究を行ってきた。それは固体NMR法では様々な相互作用がテンソル量として求められ、相互作用のスカラー成分しか

得られない液体のNMRよりも多くの情報が得られるからである。

本研究でも、 β -シクロデキストリンに包接されたフェロセン分子とコール酸に包接された γ -バロラクトン分子に対して、固体状態で ^{13}C 化学シフトと ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルを測定して、それらのゲスト分子の構造を明らかにすることを試みた。 ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルは、いろいろな温度で測定し、得られた実験スペクトルのシミュレーションを行うために様々な運動モデルを用いた。そして、その結果と分子力学計算および *ab initio* 計算から求められたゲスト分子の安定配座を併せ考慮すると、包接化合物中でのゲスト分子の構造に関する多くの情報が得られた。

^{13}C 化学シフト粉末スペクトルは、通常の1次元NMR法で測定すると、化合物中の各炭素原子に対する ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルの重ね合わせとなり、ゲスト分子中の測定したい核に対する粉末スペクトルを手に入れることはできない。そこで、ゲスト分子中の測定したい炭素の ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルそれだけを得るために、1次元SASS (Switching-Angle Sample Spinning) NMR法を用いた。

本研究により明らかになった具体的な情報については、本文中にて紹介する。

第2章 基礎となる理論

§1 化学シフト静止粉末スペクトル

測定を行った両化合物は、 ^{13}C と ^1H の2種類のスピンからなる系と考えることができる。観測したスピン ^{13}C をSスピン、 ^1H をIスピンとすると、この系の静磁場 H_0 の下でのハミルトニアンは次のようになる。

$$\begin{aligned} H = H_z + H_{cs}^S + \sum_i H_{cs}^{I_i} + \sum_i H_D^{S-I_i} + \sum_{i \neq j} H_D^{I_i-I_j} \\ + \sum_i H_J^{S-I_i} + \sum_{i \neq j} H_J^{I_i-I_j} \end{aligned} \quad (1)$$

H_z : スピンと静磁場のゼーマン相互作用

H_{cs}^S : Sスピンの化学シフト相互作用

$H_{cs}^{I_i}$: Iスピンの化学シフト相互作用

$H_D^{S-I_i}$: SスピンとIスピンの間の双極子相互作用

$H_J^{S-I_i}$: SスピンとIスピンの間の間接スピンスピン相互作用

$H_D^{I_i-I_j}$: Iスピン間の双極子相互作用

$H_J^{I_i-I_j}$: Iスピン間の間接スピンスピン相互作用

本研究で用いたCPMAS NMR法および1次元SASS NMR法では、 ^1H にハイパワーのラジオ波を照射して ^{13}C と ^1H のデカップリングを行っている間に、 ^{13}C の信号(FID)を観測する。この場合、問題の系をSスピンだけの系と考えることができ、(1)式のハミルトニアンの中でSスピンのゼーマ

ン相互作用と化学シフト相互作用だけを残せばよい。

$$H = H_z + H_{cs}^S \quad (2)$$

固体では、化学シフト相互作用も他の相互作用と同様に2階のテンソル（化学シフトテンソル）を使って表現される。

$$H_{cs}^S = \gamma H_0 \hat{\sigma} \mathbf{I} \quad (3)$$

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{XX} & \sigma_{XY} & \sigma_{XZ} \\ \sigma_{YX} & \sigma_{YY} & \sigma_{YZ} \\ \sigma_{ZX} & \sigma_{ZY} & \sigma_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (4)$$

従って、(2) 式は静磁場 H_0 の方向を z 方向とすると次のようになる。

$$\begin{aligned} H &= -\gamma H_0 I_Z + \gamma H_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{XX} & \sigma_{XY} & \sigma_{XZ} \\ \sigma_{YX} & \sigma_{YY} & \sigma_{YZ} \\ \sigma_{ZX} & \sigma_{ZY} & \sigma_{ZZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_X \\ I_Y \\ I_Z \end{pmatrix} \\ &= -\gamma H_0 (1 - \sigma_{ZZ}) I_Z + \gamma H_0 (\sigma_{ZX} I_X + \sigma_{ZY} I_Y) \end{aligned} \quad (5)$$

(5) 式から、effective field の方向は $(-\sigma_{ZX}, -\sigma_{ZY}, 1 - \sigma_{ZZ}) H_0$ であり、共鳴周波数は

$$-\gamma H_0 \sqrt{(1 - \sigma_{ZZ})^2 + \sigma_{ZX}^2 + \sigma_{ZY}^2} \cong -\gamma H_0 (1 - \sigma_{ZZ}) \quad (6)$$

よって、(2) 式は次のように書くことができる。

$$H = -\gamma H_0 (1 - \sigma_{ZZ}) I_Z \quad (7)$$

共鳴周波数は、 $\omega_0 = -\gamma H_0$ とすると

$$\omega_0 (1 - \sigma_{ZZ}) \quad (8)$$

となる。

化学シフトテンソルは次式のように対称テンソルと半対称テンソルの和の形に表すことができる。

$$\begin{aligned} \hat{\sigma} = & \begin{pmatrix} \sigma_{XX} & \frac{1}{2}(\sigma_{XY} + \sigma_{YX}) & \frac{1}{2}(\sigma_{XZ} + \sigma_{ZX}) \\ \frac{1}{2}(\sigma_{XY} + \sigma_{YX}) & \sigma_{YY} & \frac{1}{2}(\sigma_{YZ} + \sigma_{ZY}) \\ \frac{1}{2}(\sigma_{XZ} + \sigma_{ZX}) & \frac{1}{2}(\sigma_{YZ} + \sigma_{ZY}) & \sigma_{ZZ} \end{pmatrix} \\ & + \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}(\sigma_{XY} - \sigma_{YX}) & \frac{1}{2}(\sigma_{XZ} - \sigma_{ZX}) \\ \frac{1}{2}(\sigma_{XY} - \sigma_{YX}) & 0 & \frac{1}{2}(\sigma_{YZ} - \sigma_{ZY}) \\ \frac{1}{2}(\sigma_{XZ} - \sigma_{ZX}) & \frac{1}{2}(\sigma_{YZ} - \sigma_{ZY}) & 0 \end{pmatrix} \quad (9) \end{aligned}$$

対称部分はユニタリ変換により対角行列とする事ができるが、そのユニタリ変換行列を用いても非対称部分是对角化されるとは限らない。しかし、非対称の部分は観測できないので化学シフトテンソルは対称であると考えて取り扱うことができる。よって、化学シフトテンソルは主軸系において非対角成分をもたないとして話を進める。

(8) 式から共鳴周波数は、 σ_{ZZ} すなわち実験室系における化学シフトテンソルの ZZ 成分で決まる。これを主軸系における化学シフトテンソルを用いて表現する。主軸系から実験室系へ座標系を変換するオイラー角を (α, β, γ) とすると、それに対応して次のような変換行列が決まる。

$$\mathbf{r} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}^{PAS} \quad (10)$$

この変換行列 R により化学シフトテンソルは主軸系のテンソルと結び付けられ、

$$\hat{\sigma} = \mathbf{R} \hat{\sigma}^{PAS} \mathbf{R}^{-1} \quad (11)$$

となる。 $R = \{r_{ij}\}$ において (11) 式を展開すると

$$\tilde{\sigma}_{ij} = \sum_{k,l} \tilde{\sigma}_{kl}^{PAS} r_{ik} r_{jl} \quad k, l = x, y, z \quad (12)$$

よって、 $\tilde{\sigma}_{ZZ}$ は

$$\tilde{\sigma}_{ZZ} = \sum_{k,l} \tilde{\sigma}_{kl}^{PAS} r_{zk} r_{zl} \quad k, l = x, y, z \quad (13)$$

化学シフトテンソルは主軸系において対角成分しか存在しないので

$$\tilde{\sigma}_{ZZ} = \sum_k \tilde{\sigma}_{kk}^{PAS} r_{zk}^2 = \sigma_{xx}^{PAS} r_{zx}^2 + \sigma_{yy}^{PAS} r_{zy}^2 + \sigma_{zz}^{PAS} r_{zz}^2 \quad (14)$$

古典力学の教科書に載っている r_{ij} の値を上の式に代入し、主軸系の座標軸を (X, Y, Z) から $(1, 2, 3)$ に変更する。そして、肩文字 PAS を省略すると、最終的に次の式が得られる。

$$\sigma_{ZZ} = \sigma_{11} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma_{22} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma_{33} \cos^2 \beta \quad (15)$$

上の式からスピン系の共鳴周波数は化学シフトテンソルの主軸系と実験室系のなす角 (α, β) に依存することがわかる。粉末試料では α は 0 から π まで、 β は 0 から 2π までの値をとり、これらの値の各々に対して単位球面上の 1 点が対応する。よって粉末スペクトルは球面上の全ての点に対するスペクトルをたし合わせてできあがる。

$$S(\omega) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \delta(\omega - \omega(\alpha, \beta)) \sin \beta d\beta d\alpha \quad (16)$$

現実には個々の結晶のスペクトルは δ 関数ではなく、横緩和によるスペクトル幅の広がりが存在する。その広がりは次のようにたたみこみ積分を行うとス

ベクトルに導入することができる。

$$\hat{S}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} h(\tau) S(\omega - \tau) d\tau \quad (17)$$

本論文では (16) 式と (17) 式を用いてスピンの運動していない場合 (リジッドな場合) の化学シフト粉末スペクトルを計算した。そのなかで $h(\tau)$ には一般によく使われるガウス関数を使用した。単位球面上の積分はコンピューターにより α, β を細かく分割して足し合わせるにより実行できるが、無限に細かく分割することはできない。よって、もうこれ以上細かく分割してもスペクトルの変化が見られないという分割値を使って、計算を行った。

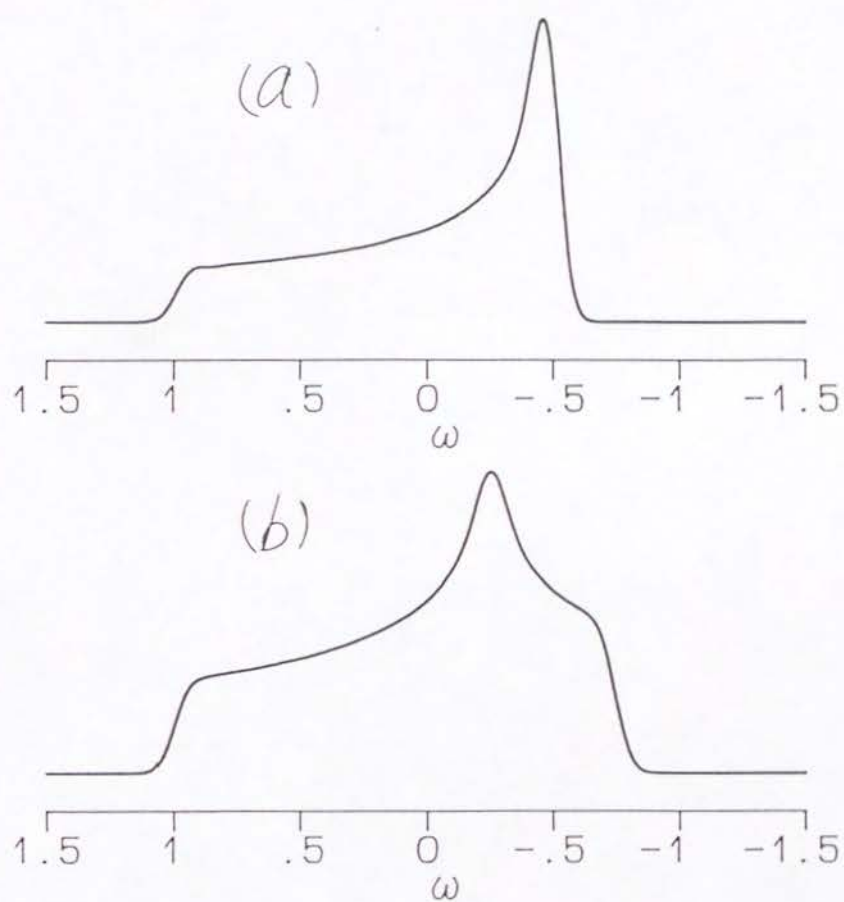


図 1 . ^{13}C 化学シフトテンソルの粉末スペクトル。目盛りは、 σ_{33} を単位として打たれている。
 (a)化学シフトテンソルが軸対称な場合。
 (b)化学シフトテンソルが非軸対称な場合。 η の値は0.5である。

§2 スピンが運動しているときの化学シフト粉末スペクトル

●スピンが分子中の磁氣的に異なるサイト間を飛び移っている場合

この運動がNMRスペクトルに及ぼす影響とスペクトルの計算方法については、Abragamの教科書に詳しく掲載されている。Abragamは運動しているスピンの緩和関数を計算して運動存在下のNMRスペクトルを求めた。運動の相関時間が比較的長い場合には相関関数は次式で与えられる。

$$G(t) = \exp i\omega_0 t \langle \exp \{ i \int_0^t \omega(t') dt' \} \rangle \quad (18)$$

$$X(t) = \int_0^t \omega(t') dt' \quad (19)$$

記号 $\langle \rangle$ は変数 $X(t)$ の分布則 $P(X(t), t)$ について平均をとることを意味する。この方法では、いくつかの例外的な場合を除いて、この後いざ緩和関数を計算しようとする、 $\omega(t')$ に数学的なモデル式を当てはめなければならない。このことは大きくこの方法の汎用性を損なうが、いま問題にしているモデルについてはモデル式を当てはめずとも直接計算することができる。以下でその方法を説明する。

スピン系が飛び移ることのできるサイトの個数を p 個とし、それぞれのサイトにおいて系は共鳴周波数 $\omega_1, \dots, \omega_p$ をとるとする。ある周波数から他の周波数に飛び移る過程には定常なマルコフ過程を仮定して話を進める。

定常なマルコフ過程とは、スピン系が時刻 t 共鳴周波数 ω_1 をもつとして、時刻 $t' = t + \Delta t$ に値 ω_2 をとる確率が時刻 t と t' の差 $t' - t = \Delta t$ だけによって決まり、

$$W(\omega_1 | \omega_2, \Delta t) \quad (20)$$

の様に書くことができる過程である。定常なマルコフ過程は確率過程論の最も基本的な過程で、NMRにおいてはスピンの運動している場合の仮定として広く用いられている。

緩和関数は、時間間隔 $(0, t)$ を n 個の部分 $\Delta t = t/n$ に等分すると次のように書くことができる。

$$G(t) = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{(\omega_1, \dots, \omega_n)} P(\omega_1, t_1; \dots; \omega_n, t_n) e^{i(\omega_1 + \dots + \omega_n)t/n} \quad (21)$$

$t_1 = \Delta t, t_2 = 2\Delta t, \dots, t_n = n\Delta t$ で、 $P(\omega_1, t_1; \dots; \omega_n, t_n)$ は共鳴周波数が時刻 t_1 に値 ω_1 、時刻 t_2 に値 ω_2 、 \dots 、時刻 t_n に値 ω_n をとる確率を表し、 ω が 0 と ∞ の間でとりうる可能な全ての経路 $(\omega_1, \dots, \omega_n)$ について和をとる。

ここで、(21) 式のなかで、時刻 t に ω_n が値 ω_α をとる項の和を $G_\alpha(t)$ とすると、

$$G_\beta(t) = \sum_{\omega_\alpha} G_\alpha(t) \quad (22)$$

である。また、時刻 $t + dt$ に ω が値 ω_β をとる項の和 $G_\beta(t + dt)$ は

$$G_\beta(t + dt) = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{(\omega_1, \dots, \omega_n, \omega_\beta)} \{ P(\omega_1, t_1; \dots; \omega_n, t_n; \omega_\beta, t_n + dt) \\ \times e^{i(\omega_1 + \dots + \omega_n)t/n} \cdot e^{i\omega_\beta dt} \}$$

$$\begin{aligned}
&= \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{\omega_\alpha} \sum_{(\omega_1, \dots, \omega_\alpha, \omega_\beta)} \{P(\omega_1, t_1; \dots; \omega_\alpha, t_n; \omega_\beta, t_n + dt) \\
&\quad \times e^{i(\omega_1 + \dots + \omega_\alpha)t/n} \cdot e^{i\omega_\beta dt}\} \\
&= \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{\omega_\alpha} \sum_{(\omega_1, \dots, \omega_\alpha)} \{P(\omega_1, t_1; \dots; \omega_\alpha, t_n) \times W(\omega_\alpha | \omega_\beta, dt) \\
&\quad \times e^{i(\omega_1 + \dots + \omega_\alpha)t/n} \cdot e^{i\omega_\beta dt}\} \\
&= \lim_{n \rightarrow \infty} e^{i\omega_\beta dt} \sum_{\omega_\alpha} W(\omega_\alpha | \omega_\beta, dt) \sum_{(\omega_1, \dots, \omega_\alpha)} \{P(\omega_1, t_1; \dots; \omega_\alpha, t_n) \\
&\quad \times e^{i(\omega_1 + \dots + \omega_\alpha)t/n}\} \\
&= e^{i\omega_\beta dt} \sum_{\omega_\alpha} G_\alpha(t) W(\omega_\alpha | \omega_\beta, dt) \tag{23}
\end{aligned}$$

dt は非常に小さいので

$$W(\omega_\alpha | \omega_\beta, dt) = \delta_{\omega_\alpha, \omega_\beta} + \pi(\omega_\alpha, \omega_\beta) dt \tag{24}$$

と仮定し、 $e^{i\omega_\beta dt}$ を $1 + i\omega_\beta dt$ で置き換えて、 $(dt)^2$ の項を無視すると

$$\begin{aligned}
G_\beta(t + dt) &= G_\beta(t)(1 + i\omega_\beta dt) + dt \sum_{\omega_\alpha} \pi(\omega_\alpha, \omega_\beta) G_\alpha(t) \\
\frac{dG_\beta}{dt} &= i\omega_\beta G_\beta + \sum_{\omega_\alpha} \pi(\omega_\alpha, \omega_\beta) G_\alpha(t) \tag{25}
\end{aligned}$$

というふうに書くことができる。ベクトル G を成分 G_α をもつ p 次元ベクトル、行列 π と対角行列 ω をそれぞれ

$$(\pi)_{\alpha\beta} = \pi(\omega_\alpha, \omega_\beta) \quad (\omega)_{\alpha\beta} = \omega_\alpha \delta_{\alpha\beta} \tag{26}$$

で定義すると、(25) 式は次のように書くことができる。

$$\frac{dG}{dt} = G(i\omega + \pi) \tag{27}$$

これを積分すると、

$$G(t) = G(0) \exp\{(i\omega + \pi)t\} \quad (28)$$

となる。成分 W_α をもつベクトルを \mathbf{W} とし、 $G(0) = \mathbf{W}$ であることを使うと、

$$G(t) = \mathbf{W}(0) \exp\{(i\omega + \pi)t\} \quad (29)$$

$$G_\alpha(t) = \sum_{\omega_\beta} W_\beta [\exp\{(i\omega + \pi)t\}]_{\beta\alpha} \quad (30)$$

$$G(t) = \sum_{\omega_\alpha} G_\alpha(t) = \sum_{\omega_\beta, \omega_\alpha} W_\beta [\exp\{(i\omega + \pi)t\}]_{\beta\alpha} \quad (31)$$

p 個の成分がすべて 1 からなるベクトル $\mathbf{1}$ を使うと、

$$G(t) = \mathbf{W}(0) \exp\{(i\omega + \pi)t\} \cdot \mathbf{1} \quad (32)$$

のように変形することができる。

吸収スペクトルは $G(t)$ をフーリエ変換することにより得られる。

$$\begin{aligned} I(\omega) &= r\epsilon \int_0^\infty G(t) e^{-i\omega t} dt \\ &= r\epsilon \int_0^\infty \mathbf{W} \cdot \exp\{i(\omega - \omega_E)t + \pi t\} \cdot \mathbf{1} \end{aligned} \quad (33)$$

ここで、 $\mathbf{A} = i(\omega - \omega_E)t + \pi t$ と置く。 \mathbf{A} を対角化するユニタリ行列を U とすると、

$$U^{-1} \mathbf{A} U = \boldsymbol{\lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \lambda_p \end{pmatrix} \quad (34)$$

したがって、

$$\exp(\mathbf{A}t) = \exp(U \boldsymbol{\lambda} t U^{-1}) = U \cdot e^{\boldsymbol{\lambda} t} \cdot U^{-1}$$

$$= U \begin{pmatrix} e^{\lambda_1 t} & & \\ & \ddots & \\ & & e^{\lambda_p t} \end{pmatrix} U^{-1} \quad (35)$$

上の式を使うと

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \exp(\mathbf{A}t) dt &= U \int_0^\infty \begin{pmatrix} e^{\lambda_1 t} & & \\ & \ddots & \\ & & e^{\lambda_p t} \end{pmatrix} dt U^{-1} \\ &= U \cdot \begin{pmatrix} 1/\lambda_1 & & \\ & \ddots & \\ & & 1/\lambda_p \end{pmatrix} \cdot U^{-1} \\ &= U \cdot \boldsymbol{\lambda}^{-1} \cdot U^{-1} = \mathbf{A}^{-1} \end{aligned} \quad (36)$$

最終的に $I(\omega)$ は、次式で与えられる。

$$I(\omega) = \text{re}\{\mathbf{W} \cdot \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{1}\} \quad (37)$$

実際のスペクトルの計算では、この後たたみこみ積分を行うことにより、横緩和によるスペクトル線幅の広がりを取り入れることができる。また、上のように解析的に $I(\omega)$ を求めずとも、 $G(t)$ に e^{-t/T_2} をかけて、離散的フーリエ変換を行っても同じ結果が得られる。

ここまでは、単結晶中でのスピン系の話であった。これが多結晶になるとここからまだしばらく計算が続くことになる。それは、前にも述べたように化学シフトの共鳴周波数が、化学シフトテンソルの主軸系と実験室系のなす角 α, β によって変わってくるからである。

スピン系が jump するまえに、すなわち $t = 0$ において存在しているサイト

を“site1”としよう。系が site1 にあるとき、系の化学シフトテンソルの主軸系が実験室系となす角 α, β が決まると、そのときの共鳴周波数 ω_1 のみならず残りの $p-1$ 個のサイトに系があるときの共鳴周波数 $\omega_2, \omega_3, \dots, \omega_p$ も全て決まる。

$$\text{実験室系} \xleftarrow{(\alpha, \beta)} \left\{ \begin{array}{ccc} \text{site1} & \xleftarrow{(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2)} & \text{site2} \\ & \vdots & \\ \text{site1} & \xleftarrow{(\alpha_p, \beta_p, \gamma_p)} & \text{sitep} \end{array} \right.$$

なぜなら、粉末中ではいろいろな (α, β) の値の組み合わせをもつ結晶が存在するが、どの結晶中においても $(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2), \dots, (\alpha_p, \beta_p, \gamma_p)$ は変わらないからである。

したがって、どのサイトでも単位時間あたり Ω の確率で他のサイトに飛び移っていて、自分以外のどのサイトに移る確率も $1/\Omega$ とするならば、粉末中から任意に選択した結晶のスペクトルは、

$$I'(\omega, [\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_p], \Omega, \alpha, \beta) \quad (38)$$

というふうに表現することができる。上で導いた結果から、

$$I'(\omega, [\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_p], \Omega, \alpha, \beta) = \text{re}\{\mathbf{W} \cdot \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{1}\} \quad (39)$$

であり、粉末のスペクトルを手に入れるには、スピンの運動していない場合に行ったように、 (α, β) のとることのできるあらゆる値の組み合わせについて積分すればよい。

$$S(\omega) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I'(\omega, [\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_p], \Omega, \alpha, \beta) \sin \beta d\beta d\alpha \quad (40)$$

Spiess¹⁸は、

(a) スピン系の主軸方向 (σ_{33}) が、正八面体の中心から各頂点に向いているような配置 (site) 間の jump (octahedral jump model)

(b) スピン系の主軸方向 (σ_{33}) が、正四面体の中心から各頂点に向いているような配置 (site) 間の jump (tetrahedral jump model)

(c) スピン系の主軸方向 (σ_{33}) が、正五面体の中心から各頂点に向いているような配置 (site) 間の jump (trigonal bipyramid jump model)

という3つの jump model について軸対称な化学シフトテンソルの粉末スペクトルの計算を行った。

運動がないときには、化学シフト粉末スペクトルは $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ から σ_{33} まで強度が分布しながら、 σ_{33} から σ_{11} にむかって大きく増加していくいわゆる粉末パターンとなる。これに対して、スピン系の運動についてどのモデルを用いても、スペクトルの強度分布は jump の速度の増加とともに等方値に向かって引き寄せられていく。この現象は他の運動モデル (rotational diffusion model, random jump model) においてもみられる。しかし、(a),(b),(c) のモデルは他のモデルに見られない著しい特徴をもつ。それは、jump の速度が異方性の大きさ

$$\Delta\sigma = \sigma_{33} - \bar{\sigma} \quad (41)$$

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \quad (42)$$

の 1/3 程度になると、 σ_{11} と σ_{33} の場所に元々あった肩 (shoulder edge) がまだ削り取られていないにもかかわらず、化学シフトテンソルの等方値のところに

ピークが現れるということである。他のモデルにおいては等方値のピークが明らかになる頃には肩はすでに削り取られてしまっている。この相違は、実験において観測されたスペクトルを、何らかの運動のモデルをあてはめて解析しようとする場合に大きな指標となるであろう。

上の (a).(b).(c) の現象が起こっている場合のスペクトルを (40) 式を用いて計算する際には、注意しなければいけないことがある。それは、変数 α, β の分割を相当細かくして積分を行わないと正しいスペクトルが得られないということである。Spiess は、スピン系のとり得る共鳴周波数の範囲 σ_{11} から σ_{33} を n 個に分割し、各サイトに存在しているスピン系それぞれについて、その共鳴周波数が

$$\begin{aligned} & \sigma_{11} + 0 \cdot (\sigma_{33} - \sigma_{11})/n, \sigma_{11} + 1 \cdot (\sigma_{33} - \sigma_{11})/n, \sigma_{11} + 2 \cdot (\sigma_{33} - \sigma_{11})/n \\ & \dots, \sigma_{11} + n \cdot (\sigma_{33} - \sigma_{11})/n \end{aligned} \quad (43)$$

に相当する円を単位球面上にえがき、これらの円の重なりが形成する多角形の面積を面積素片として (40) 式の積分を行う方法を示した。この方法は、スピン系の jump するサイトの数が多くなると、多角形が非常に複雑なものになって、面積を求めるのが難しくなり、あまり実用的とは言えない。さらに、Spiess は次のような近似的計算方法も示した。それは、site1 のスピン系の化学シフトテンソルが実験室系となす角 (α, β) が変化したとき、site2 から site p のスピン系の共鳴周波数を、site1 のスピン系のとることができる共鳴周波数

の値の集合 (sampling points)

$$\{\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots\} \quad (44)$$

のなかの最も近い値で置き換えてから、上の集合の各点について $I'(\omega)$ を求めてそれを積分する。さらに、 σ_{11} から σ_{33} の間の、上の集合に属していない点のスペクトル強度を、 $I'(\omega)$ の積分から得られた $S(\omega)$ を用いて補間してから、たみこみ積分を行って最終的なスペクトルを手に入れるというものである。しかし、(sampling points) 数は多すぎても少なすぎてもスペクトルの線形は正しい形にならない。文献中には典型的な sampling points の個数として約 20 個という数値があげられているが、この数値がどのようにしてでてきたのか、また、これは本当に妥当なものなのかは不明である。

これに対して Alexander ら¹⁹は、スピン系が (a) の運動を行っている時、異方性をもった g テンソルや化学シフトテンソルなどの粉末スペクトルがどのようなになるかを違った方法で、非常に鮮やかに計算した。彼らは、J.H.Freed ら²⁰が“初めて”開発した方法を応用したのである。rotational diffusion を行っているスピン系のスペクトルを計算しようとして、Freed らにより開発されたその方法は、汎用性に優れており、その他の数々の運動モデルに対するスピン系のスペクトルの計算に用いられている。

Alexander らは、スピン系の密度演算子が次のような方程式で記述される運動モデルを考えた。

$$\frac{d\rho(\Omega_i, \bar{\Omega})}{dt} = (-i\hat{H} + \Gamma_{\Omega i} + \Lambda_i)\rho(\Omega_i, \bar{\Omega}) \quad (45)$$

\hat{H} : 交換子超演算子、 $\hat{H}A \equiv [H, A]$

Γ_{Ω_i} : rotational diffusion operator

Λ_i : jump 運動を記述する演算子

厳密には上の方程式は、rotational diffusion と jump 運動が同時に、独立した過程として起こっているような運動モデルを記述しているのだが、jump の速度に対する rotational diffusion の速度を十分小さくしてやれば上の (a),(b),(c) のモデルに対する粉末スペクトルを計算することができる。

Freed らの方法にしたがって、Alexander たちは (45) 式中の各項を Γ_{Ω_i} の固有関数である Wigner の rotation matrix $D_{K,M}^L(\Omega)$ を用いて展開した。粉末スペクトルは、 $S^+ = S_X + iS_Y$ として、

$$\hat{S}(\omega) = \int Tr[S^+ \rho(\Omega_i, \bar{\Omega})] d\bar{\Omega} \quad (46)$$

のようになる。ここで、Wigner の rotation matrix の次の関係

$$\begin{aligned} & \int D_{M_1 M'_1}^{L_1}(\Omega) D_{M_2 M'_2}^{L_2}(\Omega) D_{M_3 M'_3}^{L_3}(\Omega) d\Omega \\ &= 8\pi^2 \begin{pmatrix} L_1 & L_2 & L_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 & L_2 & L_3 \\ M'_1 & M'_2 & M'_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (47)$$

を使えば、単位球面上にわたる積分は Wigner の $3j$ 記号で置き換えられる。すなわち、単位球面上にわたる積分に関しては解析的な式となるので、Spiess の方法のところで遭遇した問題は、この場合全く発生しない。実際には、展開に用いる固有関数の完全系は無限次元なので、(45) 式は無限次元の連立 1 次方程式となる。

この無限次元連立 1 次方程式は、ある次数 n を選んでそれより大きな次数に対する変数は 0 としてやれば、有限次元連立 1 次方程式となり、コンピューターを使って計算することができる。 n は、もうこれ以上次数を増やしても結果として得られる粉末スペクトルの線形に変化が見られないという値を選んでやればいいし、粉末スペクトルの線形も十分速く収束するので、選ぶのも簡単である。

本論文では、この後、(a) と (b) のモデルの運動をスピン系が行っている場合の粉末スペクトルを計算して、実験スペクトルを解析する場面が登場する。そこでは、上に述べた理由から、Alexander らの方法を採用して計算を行うことにより、全ての実験スペクトルをシミュレートした。

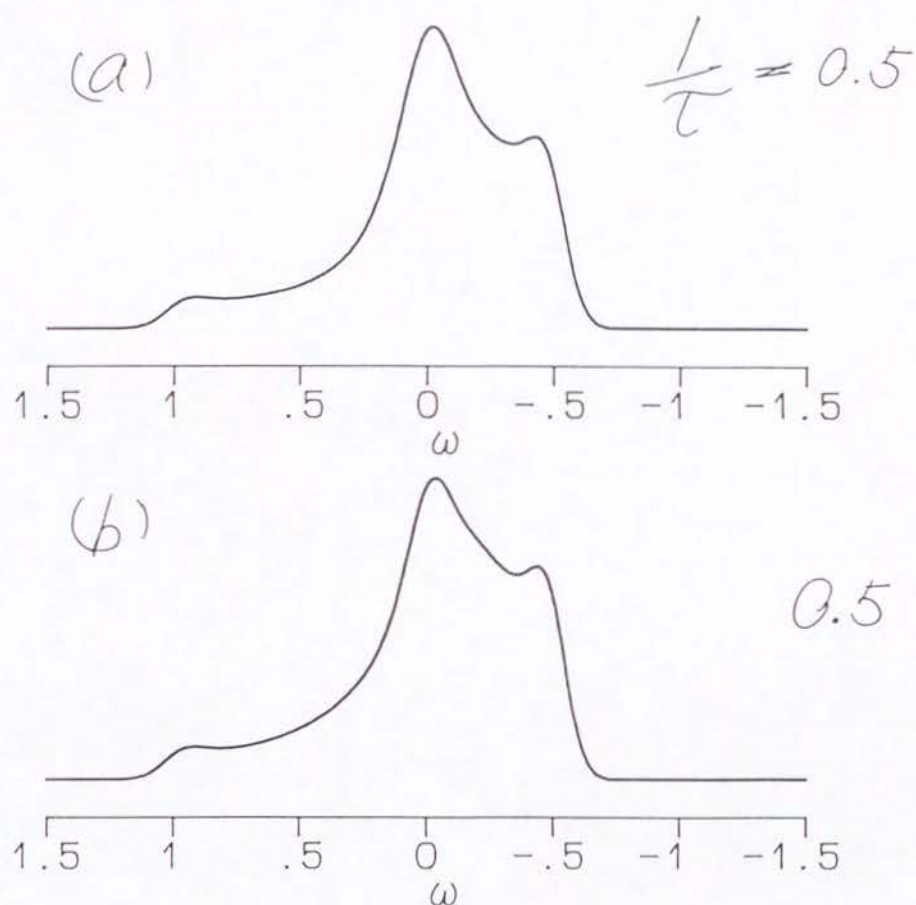


図 2 . 軸対称な化学シフトテンソルをもつスピン系が有限個のサイト間を再配向している時の粉末スペクトル。

(a) octahedral jump model (M1)

(b) tetrahedral jump model (M2)

右肩の数値は jump の速度で、目盛りも含めて σ_{33} を単位として用いている。

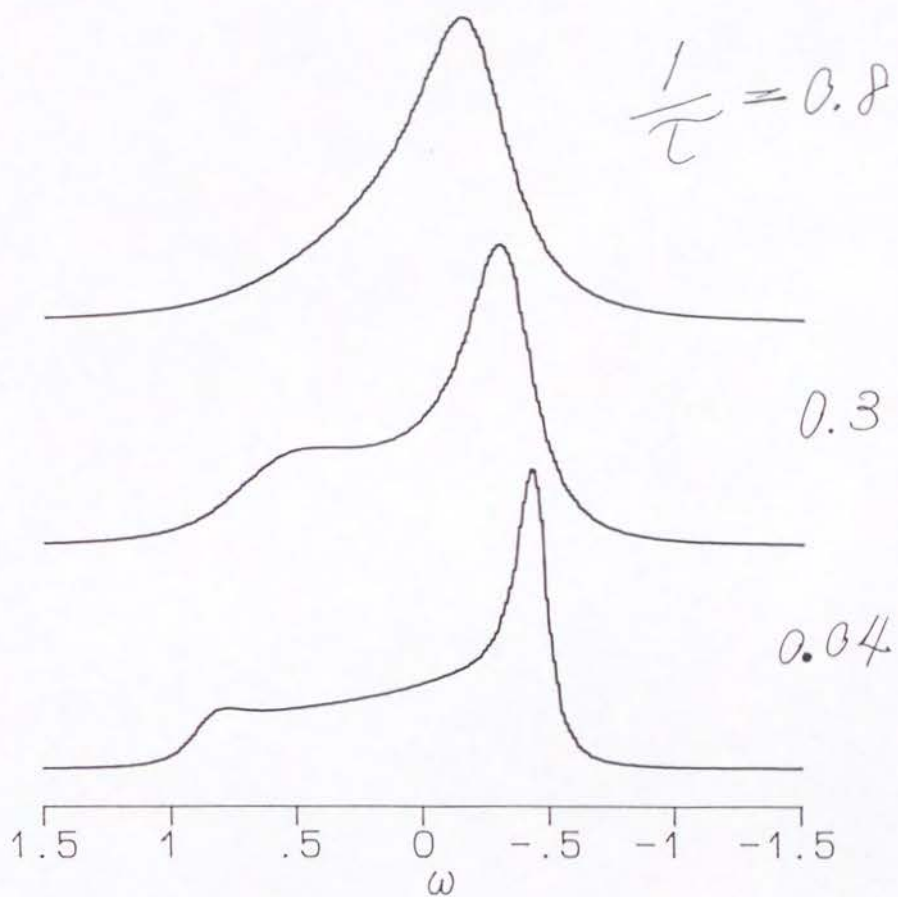


図 3 . 軸対称な化学シフトテンソルをもつスピン系が、rotational diffusion を行っている時の粉末スペクトル。右肩の数値は diffusion の速度で、目盛りも含めて σ_{33} を単位として用いている。

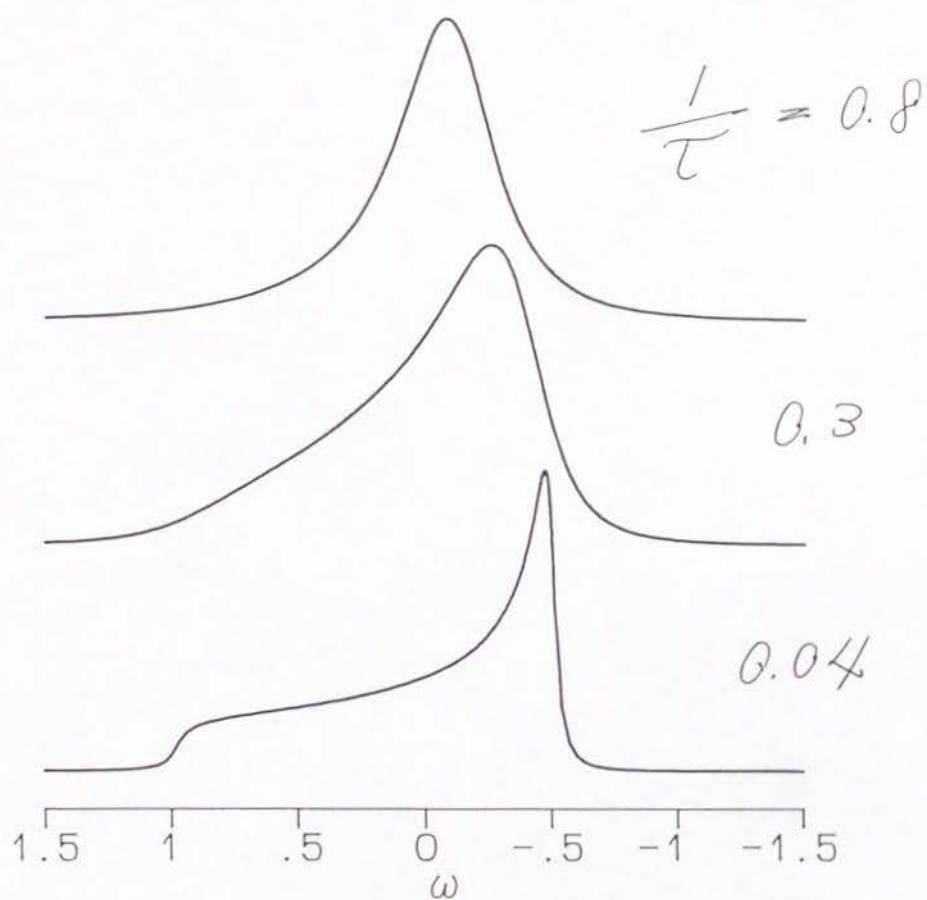


図4．軸対称な化学シフトテンソルをもつスピン系が、空間内のあらゆるサイト間で random jump を行っている場合の粉末スペクトル。右肩の数値は jump の速度で、目盛りも含めて σ_{33} を単位として用いている。

§3 1次元SASS NMR法

本研究では、包接されたゲスト分子のいろいろな炭素原子の ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルの測定を行ったが、そのとき用いたのがこの1次元SASS NMR法である。この方法によりたくさんの粉末スペクトルの重なりの中から目的の炭素原子の粉末スペクトルだけを分離することが可能となった。同じことは2次元化学シフトSASS NMR法をはじめとしてその他いくつかの方法でも実現することができるが、1次元SASS NMR法は1次元の測定法であるという非常に大きなメリットをもっている。すなわち、2次元SASS NMR法に比べてSN比が高く、同じぐらいのSN比をもった粉末スペクトルを、2次元法の測定時間の1/5程度で得ることができるのである。

今回の研究では、1次元SASS NMR法のオリジナルな方法とは、少々異なる方法を採用している。そのパルス系列を次のページに示す(図5)。主な違いは、目的の炭素原子の信号を選択励起するのに用いるソフトパルスで、原論文では $\pi/2$ パルスが使われ、著者は π パルスを使った。それは、 π パルスを使うと、ハードパルスとソフトパルス間の位相のズレが問題を起こすことがなくなるからである。

それでは、パルス系列を追いながら1次元SASS NMR法の原理を理解しよう。まず図5(a)のパルス系列が何を与えてくれるかを説明する。試料

回転軸がマジックアングルの下、交差分極 (CP) がうみだした ^{13}C の横磁化は、CP直後のハード $\pi/2$ パルスにより全てがZ軸方向に戻るが、その後ソフト π パルスを目的の炭素に照射することによって、その磁化のみが反転した状態になる。反転が完了すると、即座に試料回転軸がオフアングルに切り替わり、つづいて取り込まれたFID (自由誘導減衰) をフーリエ変換すれば、目的の炭素原子の粉末パターンのみが反転したスペクトルが得られる。これが (a) の与えるパターンAである。

これに対して (b) は、パルス系列 (a) の中でソフト π パルスを照射していた期間何もしない訳だが、このパルス系列を使った計測は、試料に含まれる全ての ^{13}C の粉末パターンが反転せずに重なりあっているスペクトル (パターンB) を与える。

最後に、パターンBからパターンAをひくと、目的の炭素原子のみの粉末スペクトルが得られるわけである。本研究では、全ての粉末スペクトルをこのようにして測定した。

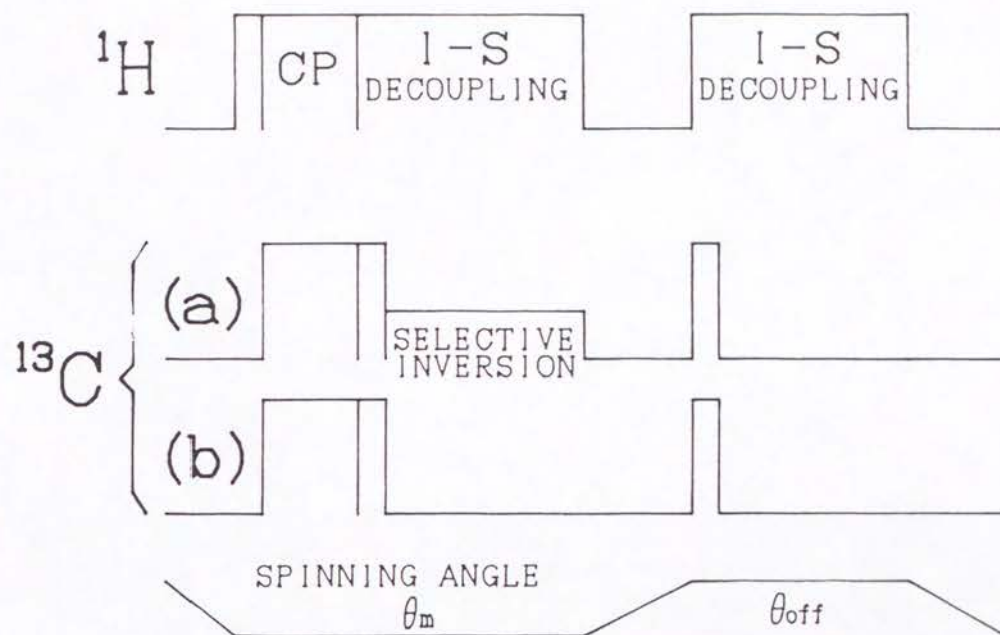


図 5 . 本研究で用いた 1 次元 S A S S N M R 法のパルス系列。

第3章 β -シクロデキストリン/フェロセン包接化合物

§1 Introduction.

シクロデキストリン (CD) はグルコース単位が環状に結合したデキストリンで α 、 β 、 γ 体の3種が知られている。 α 、 β 、 γ 体の分子の構造は大ざっぱに表現すると図6のようになっている、その分子内部の空洞の径とグルコース単位数がそれぞれ異なっている。 α 体では $d = 6 \text{ \AA}$, $n = 4$; β 体では $d = 7 \sim 8 \text{ \AA}$, $n = 5$; また γ 体では $d = 9 \sim 10 \text{ \AA}$, $n = 6$ である。

CDは、この空洞の中に非常に多彩なゲストを取り込むことにより包接体を形成する。ゲストの例としては、ハロゲンのような気体物質から数多くの有機化合物、さらに遷移金属などがあげられる。このCDの性質は、工業的には物質の分離と精製のために利用されたりもするが、最も注目を集めるのは医薬への応用であろう。医薬品の中には、単独の状態では不安定であったり、あるいは高活性であったりするものも数多く存在する。体に無害で取扱いやすいCDをホスト分子として包接してやれば、それらは安定してCD中に存在し、しかも包接されたゲスト分子が物質的に変化することはないので、医薬品としての効能が失われることはない。

このようにCDには数多くの包接体が存在するが、その中から、著者は研究対象としてCD/フェロセン包接化合物を選択した。以下においてその理由を

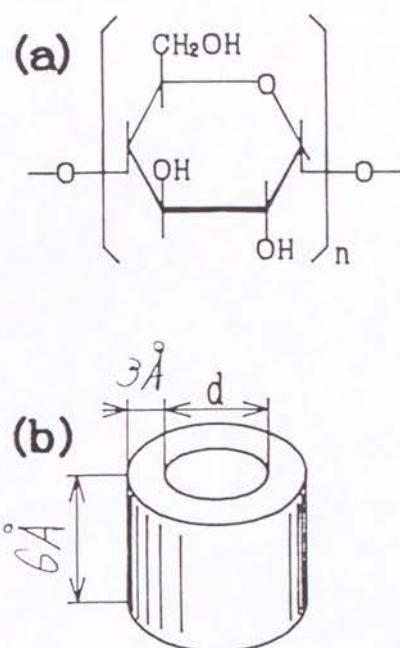


図 6 . シクロデキストリンの構造。

説明する。

フェロセン分子は、上下二つの5員環の間に鉄原子が存在している分子で、常温の固体状態において、2つの5員環の中心と鉄原子を通る軸のまわりに高速で回転していることがよく知られている。しかし、隣接した分子との相互作用によりこれ以外の分子全体の運動は存在しない。

一方で、包接化合物中では、一般にホスト分子とゲスト分子の相互作用は弱いので、CDにフェロセン分子を包接してやれば、固体状態においてフェロセン分子の分子全体にわたる運動を束縛していた分子間の相互作用が断ち切れ、フェロセン分子はかなり自由になって、5回軸まわりの回転以外の運動も始めることが予想される。つまり著者は、そこではいったいどのような運動が展開されているのかということに興味をわき、CDをホストとする多様な包接化合物の中から、フェロセン分子をゲストとして取り込んでいるCD/フェロセン包接化合物を研究してみようと考えたのである。

ただし、 α -CD/フェロセン包接化合物については既に詳しい研究がなされているので対象から除外した。さらに γ -CD/フェロセン包接化合物についても著者らの過去の研究²によりその構造が明らかになったと思われるので、本論文ではとり上げない。すなわち、この後は β -CD/フェロセン包接化合物のみに注目し、その中に包接されたフェロセン分子の構造を明らかにする。

ここで、いままでに β -CD/フェロセン包接化合物についてなされた研究結果をまとめておこう。まず挙げられるのは元素分析を用いた原田らのグルー

ブの研究¹である。彼らはその結果から β -CDはフェロセン分子を1 : 1のモル比で包接しているということを報告した。これに対して、著者は包接されたフェロセン分子の ^{13}C 化学シフト粉末パターンを測定した²。そして、実験スペクトルのシミュレーションからゲストフェロセン分子には、3種類の異なる運動状態が存在していることを示した。ところが、最近発表されたX線結晶解析による研究³からは、 β -CD/フェロセン包接化合物の単位格子中に4個の β -CD分子と5つのフェロセンのサイトが存在していることが示された(図7)。ただ図7を見てもわかるように、フェロセン分子のカーボンの位置がきちんと求められたのはいちばん上といちばん下のサイトだけであり、残りのサイトについては決められていない。

一見すると、これらの研究結果はバラバラで、矛盾しているように見える。しかしそれは物事の本質をそれぞれが違った側面から見ているからであり、全ての研究結果を矛盾することなく説明することができるモデルが存在するに違いない。さらにそのようなモデルが求まれば、ゲストのフェロセン分子の静的・動的構造も明らかになる。よって、そのモデルを求めるために、今回著者はいろいろな温度でフェロセン分子の ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルと ^{13}C のスピン-格子緩和時間 T_1 を測定した。 ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルの測定には1次元SASS NMR法を用いて、 β -CDの数多くのパウダーパターンの重なりの中から、フェロセン分子のみの粉末スペクトルを分離測定した。

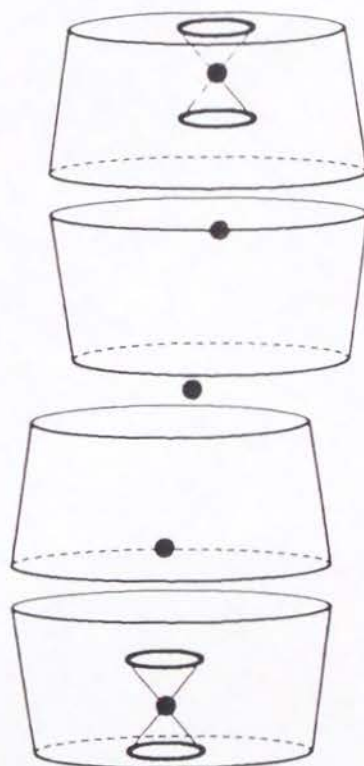


図 7 . X 線結晶解析³⁾によって示された β -CD / フェロセン包接化合物の単位格子を図で表した。黒丸は鉄原子のサイトで、内側の 3 つのサイトのフェロセン分子については、炭素の位置を決められなかった。

§2 実験.

試料となる β -CD/フェロセン包接化合物は文献¹に報告されている方法にしたがって合成した。そして得られた化合物は、エタノールと水が1:1の溶液に溶かしてそこから再結晶した。さらに、再結晶した後、減圧下80℃に保って12時間乾燥させた。

包接されたフェロセン分子の ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルおよびスピングリッド緩和時間 T_1 は、-23.7℃, 1.3℃, 26.3℃, 51.3℃の各温度で測定を行った。測定に使用した装置は、JEOL GSX-200 (分光計ユニット、コンピュータユニット、シムコイル制御装置からなる) に ^{13}C 用と ^1H 用の高周波電力増幅器を加えて構成したものである。各スペクトルの測定は、オックスフォード社製の超伝導マグネットの中で行った。

試料の詰まったローターの回転速度は、spinning による試料の温度上昇をなるべく小さくするために約2300回転/秒とし、 ^{13}C の横磁化は、2.5msの分極移動 (cross polarization) によりつくりだした。1次元SASS NMR法^{4,5}の中の選択的 π パルスには8msの長さのソフトパルスを使用した。FID (自由誘導減衰) を取り込む期間にローターの回転軸が静磁場方向となす角度オフアングルは、各温度により多少異なった値となった。これは、自作のプロープが糸を用いて回転軸を切り替えるようになっていることが原因と考えられる。

サンプルの温度は、ハウジングとそれを支える側板を覆ったガラス2重管内

部に熱電対を通し、ベアリングの空気がハウジングから吹き出ているところの近くにその先端を据え付け、起電力をモニターして調べた。またこの熱電対は、温度の制御にも用いられた。すなわち、モニターされた起電力を判断してベアリングのガスラインに取り付けられているヒーターをON、OFFすることによって温度を一定に保とうとしたのである。さらに、ローターの回転にともなってサンプルの温度は周囲温度より高くなっているため、試料の正確な温度は、酢酸サマリウムのカルボキシル炭素の化学シフトを測定してその値から求めた⁶。

§3 結果.

図8 (a) は、26.3 °Cで測定した β -CD/フェロセン包接化合物の ^{13}C CP MAS NMRスペクトルである。(*)で示されているのが、ゲストのフェロセン分子の共鳴線で、それは68.5ppmの位置に存在する1本の線である。このスペクトルは、包接されたゲスト分子の化学シフト等方値を与えてくれるが、単に1本の鋭い共鳴線なので、ゲスト分子の静的構造とか運動状態に関することは教えてくれない。

これに対して図8 (b) は、1D SASS NMR法により分離測定した β -CD/フェロセン包接化合物中のフェロセン分子の ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルである。測定温度は上と同じ26.3 °Cで、FIDを観測する期間オフアングルは68.7°であった。したがって、この粉末スペクトルはその等方値68.5ppmのまわりに

$$P_2(\cos \theta_{off}) = -0.3005 \quad (49)$$

のスケーリング因子で、スケールダウンしている。太い実線の実験スペクトルの下に細い線で描かれているのが計算スペクトルで、これは異方性の大きさが異なる3つの軸対称化学シフトテンソルに対する粉末スペクトルを、(15)式を用いて計算し、それらを重ね合わせてできあがった。このことから包接されたゲストフェロセン分子には3つの異なる運動状態のものが存在していることがわかる。これからは、実験スペクトルを構成する3つの粉末スペクトルを、

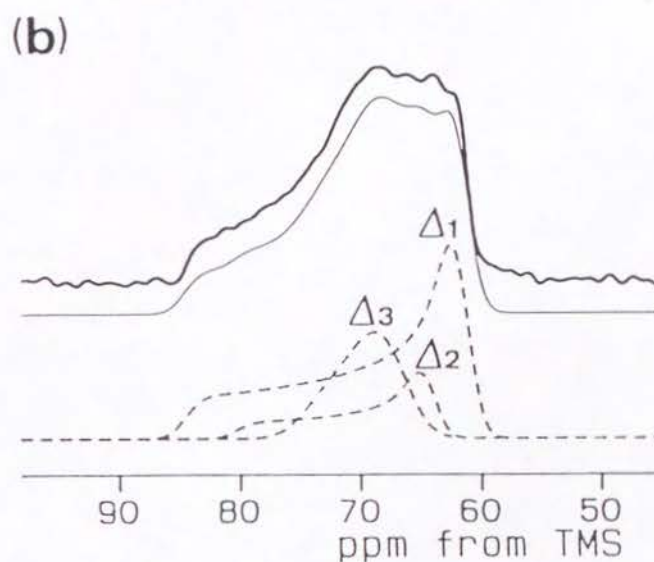
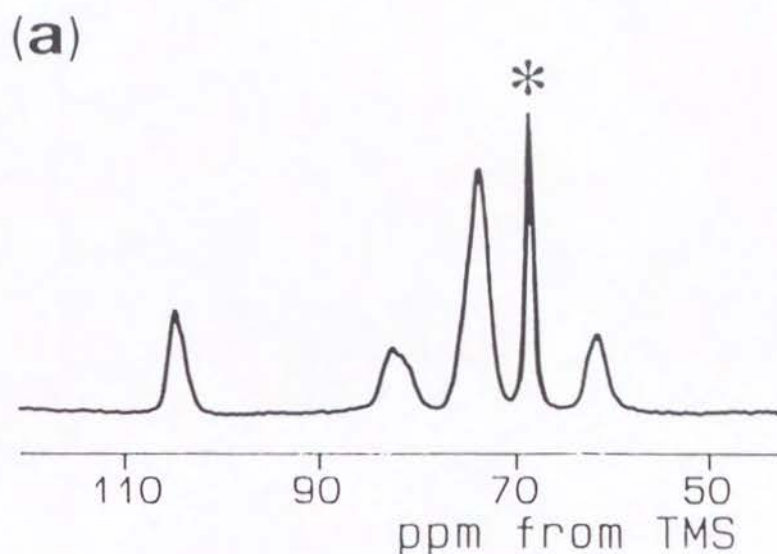


図 8 .

(a) 26.3°C で測定した β -CD / フェロセン包接化合物の ^{13}C CPMAS スペクトル。フェロセンの共鳴線は * で示されている。

(b) 1D SASS NMR 法を使って分離測定された、 β -CD / フェロセン包接化合物中のフェロセン分子に対する ^{13}C 化学シフト粉末スペクトル。実験スペクトルは太い線で、計算スペクトルは細い線で描かれている。計算スペクトルは、破線で示されている 3 つの粉末スペクトル $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ を重ね合わせて生み出される。

異方性が大きいものから順に Δ_1 、 Δ_2 、 Δ_3 で表現する。

ここで、図8 (b) の粉末スペクトルと、参考文献2に発表された β -CD/フェロセン包接化合物中のフェロセン分子に対する粉末スペクトルの線形の違いについて触れておこう。見てわかるように、これらのスペクトルの形は明らかに異なるが、それは、参考文献2のスペクトルの測定が、試料の入ったローターのを4100回転/秒で回転させて行ったため、試料の温度が45℃以上に上昇していたことが原因である。したがって、そのスペクトルの形は、51.3℃で測定されたゲストフェロセン分子のスペクトルにほぼ等しい。

話をもとに戻すと、実験スペクトルは、異方性の大きさが異なる3つの軸対称な粉末スペクトルの重ね合わせであることがわかったわけであるが、それらの大きさはどれもこれも固体状態のフェロセン分子の異方性の大きさ77.2ppmよりも小さくなっている。(フェロセン分子は固体状態においてその5回軸の回りに高速で回転していて、そのため化学シフトテンソルは軸対称となっている。) この異方性の大きさの減少は、ゲストのフェロセン分子が5回軸まわりに高速回転していると同時に、フェロセン分子全体が歳差運動を行っていると考えたと説明することができる。フェロセン分子を貫く5回軸とある角度 β_0 (プリセッション アングル) をなす軸の周りに歳差運動を行うと、化学シフトテンソルの異方性の大きさは、その運動により減少し次の式で与えられる。

$$\frac{\Delta\sigma'}{\Delta\sigma} = P_2(\cos\beta_0) \quad (50)$$

ここに、 $\Delta\sigma'$ と $\Delta\sigma$ は、それぞれ歳差運動により減少した異方性と固体フェロセ

ンの異方性で、 $P_2(\cos \beta_0)$ は歳差運動によるスケーリング因子である。上の式を使えば、粉末スペクトル Δ_1 、 Δ_2 、 Δ_3 の歳差運動の角度 β_0 はそれぞれ 5° 、 27° 、 43° と求まる。

β -CD に包接されたゲストのフェロセン分子の ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルを、いろいろな温度で測定した結果を図 9 に示す。太い実線により示された実験スペクトルは、すべて上の場合と同様に、異方性の大きさが異なる 3 つの軸対称な化学シフトテンソルの粉末パターンを重ね合わせると再現することができ、計算スペクトルは各々実験スペクトルの下に細い線で描かれている。

Table 1 は、各温度の計算スペクトルを構成する 3 つの粉末スペクトル Δ_1 、 Δ_2 、 Δ_3 の異方性の大きさをまとめたもので、 Δ_1 、 Δ_2 、 Δ_3 が各計算スペクトル中に占める面積の比率 (fractional area-intensities) $r(\Delta_i)$ は、図 10 に温度の関数としてプロットしてある。Table 1 と図 10 から、 Δ_1 、 Δ_2 、 Δ_3 の異方性の大きさは温度が変化してもほとんど変わらないが、それぞれの面積比率は温度に依存して変化していることがわかる。

図 11 には、ゲストフェロセン分子の ^{13}C スピンの磁化が縦緩和により減衰していく様子が示されている。測定温度は 26.3°C で、各点の強度は、Torchia の CPMA S を基本にしているパルス系列⁷を用いて測定した。図中の点線は最小二乗法により、次の double-exponential curve

$$M(t) = M_s \cdot \exp\left(\frac{-t}{T_1^s}\right) + M_l \cdot \exp\left(\frac{-t}{T_1^l}\right) \quad (51)$$

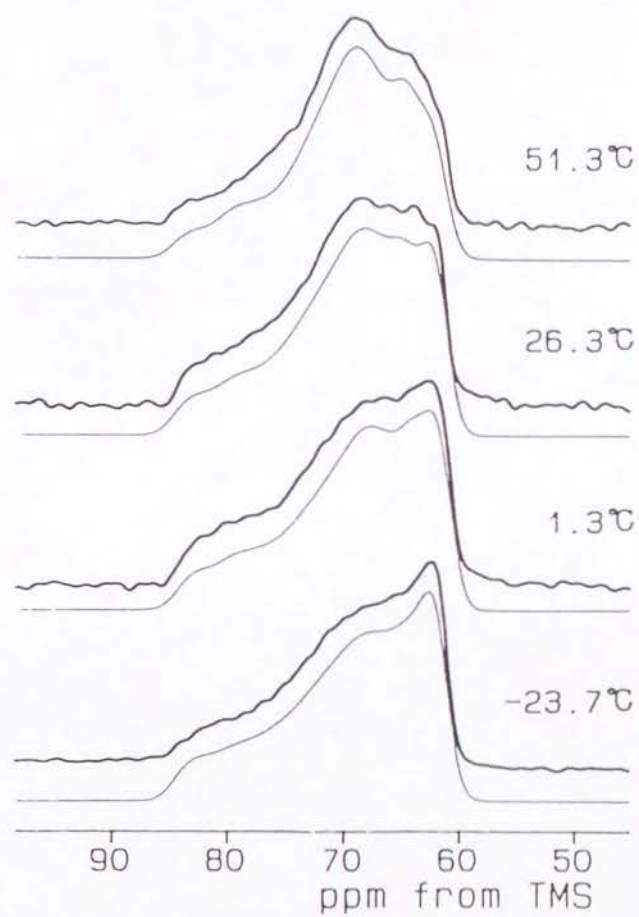


図9. ゲストフェロセン分子に対する ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルの温度依存性。実験スペクトルは太い線で、計算スペクトルは細い線で描かれている。ここでも計算スペクトルは、すべて、3つの粉末スペクトルを重ね合わせて作られた。

T a b l e 1

各温度における3つの粉末スペクトル Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 の異方性の大きさ

| temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | Δ_1/ppm | Δ_2/ppm | Δ_3/ppm |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 51.3 | 76.2 | 54.1 | 20.1 |
| 26.3 | 76.2 | 53.2 | 23.3 |
| 1.3 | 76.4 | 55.5 | 22.9 |
| -23.7 | 76.6 | 53.1 | 24.9 |

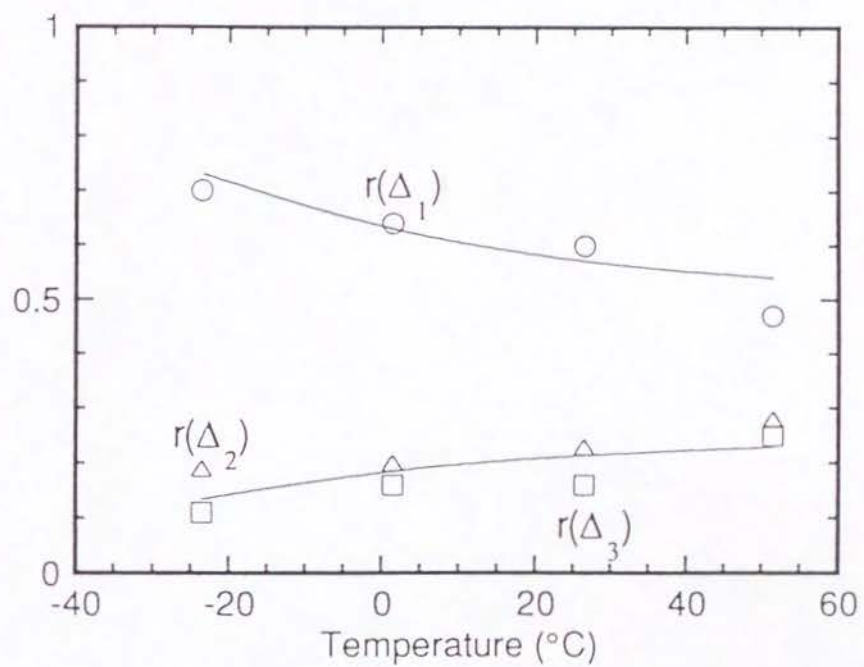


図 10. 3つの粉末スペクトル $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ の存在比率が温度とともにどのように変化するかを示す。 $r(\Delta_i)$ は、粉末スペクトル Δ_i の存在比率を表す。実線のカーブには、(52) 式を実験データに最小二乗フィットさせて得られたパラメーターを使っている。

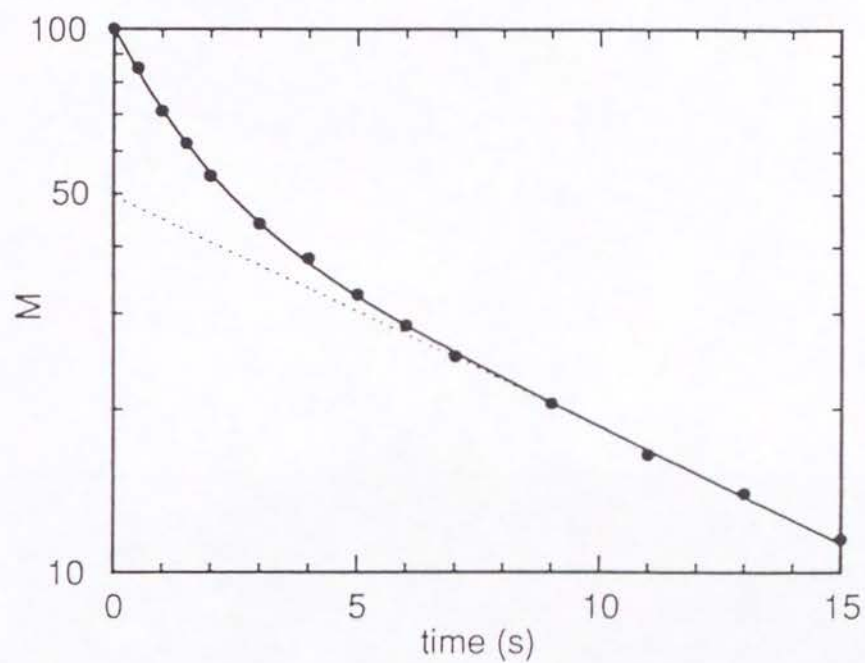


図 1.1 . 交差分極を利用して 26.3°C で測定した ^{13}C 緩和曲線。(51) 式を実験データに最小二乗フィットさせると、実線のカーブになった。

のパラメーター M_s 、 T_1^s 、 M_l 、 T_1^l を求め、これらの値を用いて (51) 式の曲線を描きこんだもので、実験データと非常によく一致している。緩和曲線の測定は、残りの温度でも同じようにして行っただが、各温度の緩和曲線はどれも (51) 式に非常によくフィットした。

最小二乗法により求められた最適のパラメーターは Table 2 にまとめられている。そこでは緩和時間の短い方が T_1^s 、長い方が T_1^l で、 M_s と M_l はそれぞれが曲線 $M(t)$ に寄与する割合 (fractional populations) である。これらは包接された全てのフェロセン分子のなかで緩和時間 T_1^s をもつものと T_1^l をもつものの比率をあらわす。Table 2 から M_s と M_l の比 $M_s:M_l$ は温度を通じてほとんど 1 : 1 であることがわかる。

T a b l e 2

ゲストフェロセン分子の ^{13}C スピン格子緩和時間 T_1^{a} と T_1^{b} 、およびそれらの存在比率 M_{a} と M_{b} の温度依存性

| temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | T_1^{a}/s | T_1^{b}/s | M_{a} | M_{b} |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|----------------|
| 51.3 | 1.94 | 10.7 | 0.53 | 0.47 |
| 26.3 | 1.54 | 10.1 | 0.51 | 0.49 |
| 1.3 | 1.63 | 13.2 | 0.54 | 0.46 |
| -23.7 | 1.91 | 11.4 | 0.56 | 0.44 |

これまでにわかったいくつかのことを合理的に説明するには、どのように考えればいいのだろうか。 ^{13}C 化学シフト異方性の測定からは、包接されたゲストのフェロセン分子については、3つの異なる運動状態が存在しており、それぞれの運動状態をもつ分子の存在率 (population) は温度に依存して変化しているということがわかった。一方、フェロセン分子の ^{13}C 縦緩和時間 T_1 の測定は、ゲスト分子に2つの異なる運動状態があり、それらの population は温度が変わってもほとんど変わらず、ほぼ1:1であることを示した。これらの明らかにくい違う2つの実験結果は、以下に述べるモデルを使えば矛盾することなく説明することが可能である。ここで、モデルの説明にはいる前に、 β -CD/フェロセン包接化合物の単位格子 (図7) は、中心の鉄原子の位置に対称中心をもつということを仮定しておこう。(この仮定は厳密には成立していないが、ほとんど正しいと考えられ、またこう仮定することにより、解析が簡単になる。)

それではモデルの説明に入ろう。図12はそのモデルを絵で表現したものである。著者のモデルでは、図12に示されているように、ゲストのフェロセン分子について、4つの異なる運動状態a、b、c、dが存在している。そして、外側の β -CDの二つのかごには、常に状態aのフェロセン分子が包接されており、

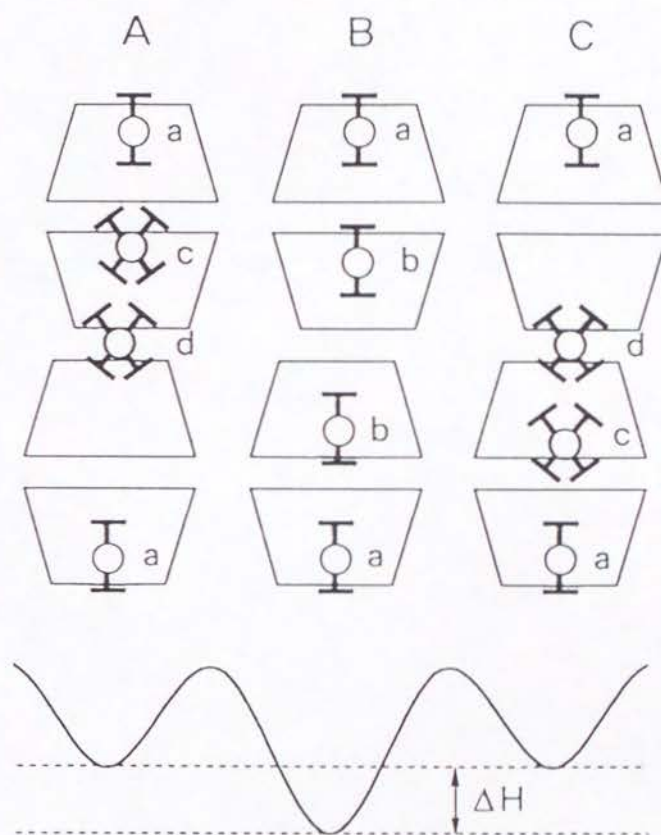


図 1 2 . 数々の測定結果を説明するために考え出されたモデル。

さらに、内側の2つの β -CDのかごと、その2つのかごの間の空間には、フェロセン分子が存在することのできる3つのサイトがあって、そのうちの2つのサイトにフェロセン分子が存在している。このようにして、フェロセン分子の配置 (configuration) としてA、B、Cが登場し、これらの配置間で交換 (exchange) が起こっていると仮定している。それでは、このモデルを使って、もう一度、実験結果を見直してみよう。

配置間の交換速度が、観測された化学シフト異方性の大きさよりも遅くて、しかも $1/T_1$ より速いとすると、状態b、c、dのゲストフェロセン分子は、お互いに異なる大きさの化学シフト異方性をもちながら、同じ T_1 の値をとることができる。配置Bの存在確率を p とすると、AとCの存在確率はともに $(1-p)/2$ となり、状態aのフェロセン分子の数と、状態b、c、dにあるフェロセン分子の数の比は1:1となる、すなわちこれで、2つの異なる動的状態が等しい存在比率でもって存在しているという、縦緩和時間 T_1 測定の結果を説明することができた。

一方、X線結晶解析による研究結果に目を向けると、状態aのゲストフェロセン分子の炭素原子の位置はすべて決められているので、この状態のフェロセン分子は、以前求めた 5° 、 27° 、 43° という歳差運動の角度のなかで最も小さな角度をもって運動しており、それゆえその化学シフト異方性を観測すると最も大きな値 Δ_1 が観測されると考えられる。また、 Δ_1 の面積強度の比率 $r(\Delta_1)$ は、すべての温度でほぼ0.5よりも大きいので、もうひとつ別の状態が $r(\Delta_1)$

にわりあてられなければならない。配置Bは低温で他の配置よりも安定である
みなすことができ、さらに $r(\Delta_1)$ が、図10に見られるように、温度が減少
するとともに増加していることから、 Δ_1 にわりあてるもう一つの状態として
状態bを選ぶことができる。これまでの話から、残った状態cとdはそれぞれ
異方性 Δ_2 と Δ_3 あるいは Δ_3 と Δ_2 をもつことになるが、現時点ではどちらの状
態がどちらの異方性をもっているのかはつきりとはわからない。しかしこの前
の段落で決まらなかった T_1^l と T_1^s については次のように決めることができる。
状態cとdのゲストフェロセン分子は、大きな precession angle をもって歳差
運動をしていることから、さらに緩和のメカニズムが加わることになり、した
がって平均の緩和時間は短くなる。ゆえに T_1^l と T_1^s には、それぞれ状態aとそ
のほかの状態を帰属させることができる。Table 3にこれまでの”わりあて”
(assignments) をまとめてみた。テーブル中の n は単位格子あたり各々の状態
にあるフェロセン分子の数を表す。

T a b l e 3

a-dのそれぞれの状態にあるフェロセン分子の異方性と T_1 。 n は、それぞれの状態にあるフェロセン分子が、単位格子中に何個あるかを表す。

| state | anisotropy | T_1 | n |
|-------|-----------------------------|------------|-------|
| a | Δ_1 | T_1^a | 2 |
| b | Δ_1 | T_1^{ab} | $2p$ |
| c | Δ_2 (or Δ_3) | T_1^{ac} | $1-p$ |
| d | Δ_3 (or Δ_2) | T_1^{ad} | $1-p$ |

§5 考察&結論

各状態の帰属が決まったことから、3つの粉末パターン Δ_1 、 Δ_2 、 Δ_3 の面積強度比率 (fractinal area-intensities) は次の式で与えられる。

$$r(\Delta_1) = (1 + p)/2, \quad r(\Delta_2) = r(\Delta_3) = (1 - p)/4 \quad (52)$$

ここに、 p は配置Bの存在確率 (fractional population) で、配置Bと配置A (C) の間の自由エネルギーの違い ΔG を使うと下のようにかくことができる。

$$p = \frac{1}{1 + 2 \cdot \exp(-\Delta G/RT)}, \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (53)$$

図10に与えられている各粉末パターンの面積強度比率を(52)式に代入し、得られた p と T の組み合わせに(53)式を最小二乗フィットさせると、配置A (C) と配置Bの間のエンタルピー差およびエントロピー差 ΔH と ΔG はそれぞれ $4.8 \pm 2.5 \text{ kcal/mol}$ 、 $19 \pm 9 \text{ e.u.}$ となる。

状態cとdのフェロセン分子は、状態aとbよりも大きな precession angle をもって歳差運動を行っているので、配置A (C) のエントロピーは配置Bのエントロピーよりもずっと大きいと考えよう。すると、 -13°C よりも下の温度では、自由エネルギー差 ΔG のなかでエントロピー差 ΔH が支配的な因子となり ΔG は正となる、それゆえ、配置AとCよりも低いエンタルピーをもつ配置Bが好まれる。ところが、温度が -13°C よりも高くなると自由エネルギー差 ΔG は負となり、配置AとCのほうが配置Bよりも小さな自由エネルギーを

とる。したがって、より低いエンタルピーをもつ配置Bよりも、むしろより大きなエントロピーをもつ配置AとCのほうが好まれるようになる。

第4章 コール酸/γ-バレロラクトン包接化合物

§1 Introduction.

1987 年から、ステロイド胆汁酸の 1 種、コール酸 (CA) をホストとする興味深い包接現象が宮田らのグループによって報告されている⁸⁻¹⁰。いくつかある重要な特徴のひとつとしてまず挙げられるのは、コール酸包接化合物が、液体のゲスト物質の中にコール酸を加えてそこから再結晶するという普通の方法で合成できるだけでなく、溶媒に溶かしていない結晶状のコール酸に液体のゲスト物質を加えて、ゲスト分子をホスト中に浸漬させることによって合成できるということである。さらに、キラルなゲスト分子をコール酸をホストとして包接することにより、その効率的な光学分割を行うことができることも、非常に重要な特徴として挙げることができる⁹。例えば、ラセミ体のγ-バレロラクトン (VAL) を再結晶によってあるいは浸漬によってコール酸に包接して光学分割を行うと、それぞれ 28 %あるいは 38 % (S)-(-)-VAL が過剰に包接された化合物が産み出される⁹。(28 %あるいは 38 % (S)-(-)-VAL が過剰に包接されているということは、包接化合物より抽出したゲスト物質にキラルなシフト試薬 (R)-(-)-2,2,2-trifluoro-1-(9-anthryl)ethanol を加えて、溶液状態で¹HのNMR信号を測定することにより確認された。今後、(S)-(-)-VALをS-VALで、もうひとつの鏡像異性体 (R)-(+)-VALをR-VAL

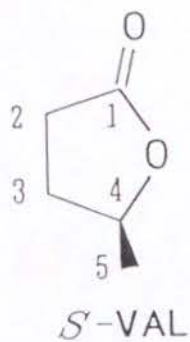
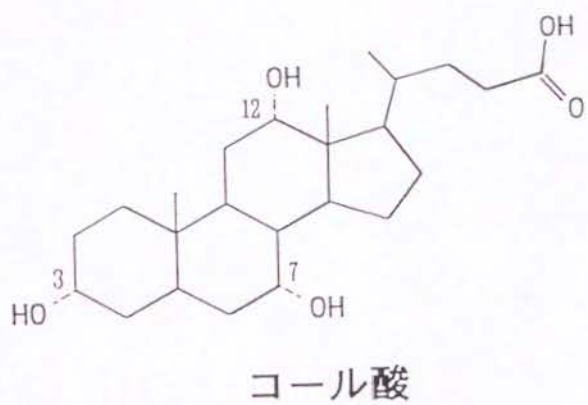


図 13 .

で表すことにする。)

一方、ラセミ体のVALからコール酸を再結晶して作ったコール酸/VAL包接化合物を、X線結晶解析によって研究した結果が、最近宮田らのグループによって報告された¹⁰。そして、その研究のなかでは、コール酸/VAL包接化合物中のゲスト分子としては、S-VAL分子のみが包接されているという結論が示されている。このX線結晶解析による研究の結論は、上の光学分割の実験から得られた結論と矛盾しているように思われるが、もしコール酸/VAL包接化合物に異なる2つの結晶が存在して、一方の結晶はS-VALのみを包接し、そして残りの結晶はR-VALのみを包接しているとするならば話は違ってくる。つまり、X線結晶解析による研究では、たまたま前者の結晶(S-VALのみが包接された結晶)について測定が行われたとすると、これら2つの結論は両立するのである。

本研究では、コール酸/VAL包接化合物のホスト分子とゲスト分子の¹³Cスピンを、固体NMR方を用いて試料を破壊することなく測定し、包接されたゲスト分子の状態と振る舞いを調べた。そしてそのために次の4種類の試料が用意された。

- I: ラセミ体のVALからコール酸を再結晶して合成した包接化合物。
- II: Iから抽出したVALからコール酸を再結晶して合成した包接化合物。
- III: S-VALがほぼ100%含まれているVAL (S-VAL 100%) をコール酸に浸漬させてできた包接化合物。

IV:VALのメチル基炭素原子を ^{13}C でエンリッチし、それ ($[5-^{13}\text{C}] \text{V}$

AL) のラセミ体をコール酸に浸漬させてできた包接化合物。

^{13}C CPMASスペクトルと ^{13}C MASスペクトルは、IからIVのすべての包接化合物について測定した。包接化合物IVに包接されたゲスト分子については、2次元交換NMR (2D Exchange NMR) を測定し、さらにIIIとIVのゲスト分子に対して、1次元SASS NMR法¹¹によりそれらの ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルの測定を行った。そしてこれらの測定をもとに、コール酸/VAL包接化合物に包接されたVALの各鏡像異性体の存在比 (population)、配座、運動状態を明らかにする事を試みた。

また、ab initio GIAO method¹²を使ってVALの ^{13}C 化学シフトテンソルを計算し、実験から得られる ^{13}C 化学シフトテンソルとの比較から、各鏡像異性体の配座を決定した。

§2 実験

●試料

[5-¹³C] γ-バレロラクトン ([5-¹³C] VAL) は次のようにして合成した。:
[99 %-¹³C]methyl iodide(5g) とマグネシウム (0.85g) を乾燥したエーテル中で反応させ、[¹³C]methyl magnesium iodide を合成する。溶媒は抽出によって除去し、乾燥した tetrahydrofuran (THF) が加えられる。さらに、ethyl succinyl chloride(5.76g) と tris(acetylacetonate)iron(3)(0.38g) の THF 溶液に上のグリニャール試薬を加える¹³。それから、得られた ethyl [5-¹³C]levulinate(2.1g) を、pH2 の THF 中で sodium cyanoborohydride により還元的に環化する¹⁴と、[5-¹³C] VAL 0.9g を産出する。:

合成には、市販のコール酸をメタノール化し再結晶し、100 °C で 24 時間減圧乾燥したものを用いた。そして I は、市販のラセミ体の VAL (8g) からコール酸を再結晶して合成した (2.3g)。II は、減圧下 I を直接蒸留して抽出した VAL (3.2g) からコール酸 (1g) を再結晶してつくった。S-VAL 100 % は、ゲストを包接化合物から抽出して再びコール酸に浸漬させるという操作を 5 回繰り返して手にいれた⁹。III と IV は、それぞれ、S-VAL 100 % と [5-¹³C] VAL のラセミ体をコール酸に浸漬させることにより合成された。準備した全ての包接化合物について、ホストとゲストの分子比は、元素分析にともなう実

験誤差の範囲内で 1 : 1 であった。

●NMR測定

^{13}C 固体 NMR スペクトルの測定は、以前¹⁵同様、改造した JEOL GSX-200 分光計と自作のプロープを使って、50.2MHz の静磁場中で行った。 ^{13}C CP MAS スペクトルは、交差分極 (cross polarization) 時間 2ms、繰り返し時間 5 秒、試料回転速度 2.3kHz で測定し、一方 MAS スペクトル (交差分極を使わず ^{13}C スピンに直接 90° パルスをかける) の方は、繰り返し時間を 30 秒にのばして測定した。2 次元交換 NMR スペクトルの測定では、交差分極時間 2ms、繰り返し時間を 4 秒とし、 t_1 時間は 1ms の増分 (increment) で 50 ポイント取り込み、各ポイントは 80 回の積算を行った。温度を変化させて 1D SASS を行う実験では、試料回転数を 2.3kHz、交差分極時間を 2ms、オフアングルは 68.3° から 69.5° の間の値にセットし、あとは 3 章と全く同じようにして行った。

^1H の溶液 NMR スペクトルは、常温で、400MHz の静磁場をもつ JEOL GX-400 を使って測定された。

●計算

VAlの安定配座は、MM2分子力学計算¹⁶と4-31G基底系を使った ab initio closed-shell Hartree-Fock 計算の両方から求められた。孤立状態におけるVALを構成するカーボンの¹³C化学シフトテンソルは、4-31G GIAO を用いた結合 Hartree-Fock 法により計算した。あらゆる分子軌道計算は、ab initio 計算プログラムKOTO¹⁷を、SONY NEWS-3260の上で走らせて行った。

●各鏡像異性体の存在比率 (population) と分布 (distribution)

図14に、包接化合物 I と III の ^{13}C CP MAS NMRスペクトルを示す。これらのスペクトル中で、包接されたVALのカルボキシル炭素とエーテル炭素とメチル炭素の共鳴線は、それぞれC1、C4、C5にあたり、これらの共鳴線はコール酸の共鳴線から分離識別できる。これに対して、VALのC2メチレン炭素とC3メチレン炭素の共鳴線は、ホストコール酸の多くの共鳴線の中に埋没してしまっていて識別することができない。包接化合物 I と III では、ホスト分子の信号の化学シフトはどれも本質的に同じであり、このことはホスト分子の作るチャンネルが、1種類のコール酸からできていることを示している。I と III に包接されたVALのC1炭素とC4炭素の共鳴線は、どれも単一の共鳴線で、その化学シフトはTMS (tetramethylsilane) 基準でそれぞれ 178.0ppm と 78.8ppm である。C5炭素は、包接化合物 I では強度の異なる2本の吸収線を、21.1ppm と 22.0ppm に与える (図14 (a)) が、包接化合物 III では 21.1ppm の位置に単一の吸収線しか与えない (図14 (b))。包接化合物 II の ^{13}C CP MAS NMRスペクトルはIのスペクトルに酷似しているが、VALのC5炭素の高磁場側の信号はIに比べてより強くなっていて、反対に低磁場側の信号はより弱くなっている。包接化合物 III は、S-VAL

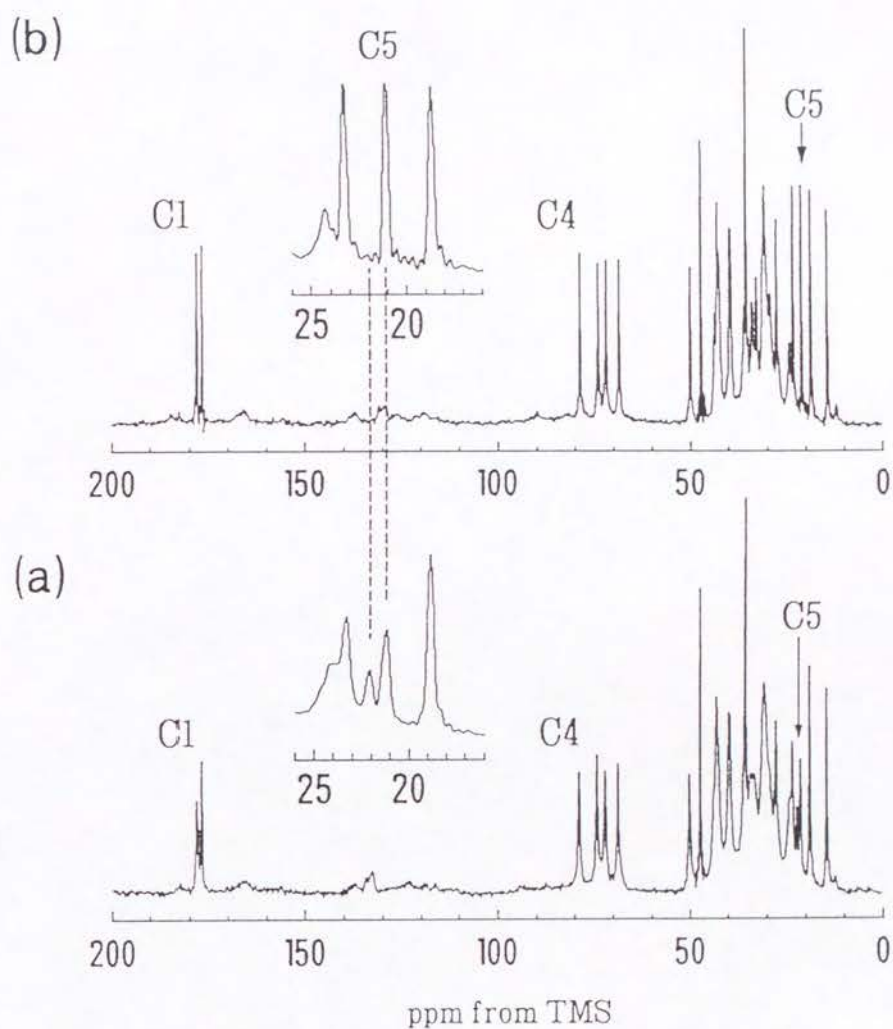


図 1 4 : 常温で測定したコール酸 / V A L 包接化合物
(I 、 III) の ^{13}C CPMAS NMR スペクトル。V A L の共鳴
線には、対応する炭素原子の番号 (図 13) を記してある。

分子だけを含んでおり、そして、包接化合物 II は I よりも高い割合で S-V AL を包接している。それゆえ、包接化合物 I と II の高磁場側の C 5 共鳴線は、包接された S-V AL の C 5 炭素に帰属し、低磁場側の C 5 共鳴線は R-V AL の C 5 炭素に帰属することがわかる。

VAL の 2 つの鏡像異性体 (S-V AL と R-V AL) が包接化合物中で存在する比率 (fractional population) は、 ^{13}C CPMAS NMR スペクトルの C 5 共鳴線を線形解析することから、” 試料を破壊せずに ” 決められる。また、包接化合物から VAL を抽出し、それに (R)-(-)-2,2,2-trifluoro-1-(9-anthryl)ethanol を加え ^1H の溶液 NMR スペクトルを測定して、メチル基の信号の線形解析を行っても存在比率は求まる。((R)-(-)-2,2,2-trifluoro-1-(9-anthryl)ethanol は、S-V AL のメチルプロトンの信号を R-V AL のそれよりも高磁場側にシフトさせる²¹⁾。) 上の両方の方法で求められた、包接化合物 I と II に含まれているゲスト分子の存在比率を Table 4 にまとめてみた。両方の値は実権誤差の範囲内でよく一致している。包接化合物 IV に包接された S-V AL と R-V AL の存在比率を ^{13}C MAS NMR スペクトルから決めると、これも実験誤差の範囲内で、1 の値と一致する。すなわち、包接化合物の 2 つの合成方法、再結晶法と浸漬法の間には、重要な違いは全くないことが判明した。

図 15 (a) は包接化合物 IV について 26.3 °C で測定した 2 次元交換 NMR スペクトル²²⁾である。実験は、スピン系が共鳴周波数を変えるために設けられ

T a b l e 4

コール酸/V A L 包接化合物 I、II、IV に包接されている S - V A L と R - V A L の存在比率 (%)

| | ¹³ C, solid | | ¹ H, solution | |
|----|------------------------|-------|--------------------------|-------|
| | S-VAL | R-VAL | S-VAL | R-VAL |
| I | 64±3 | 36±3 | 66±3 | 34±3 |
| II | 81±2 | 19±2 | 78±4 | 22±4 |
| IV | 63±2 | 37±2 | | |

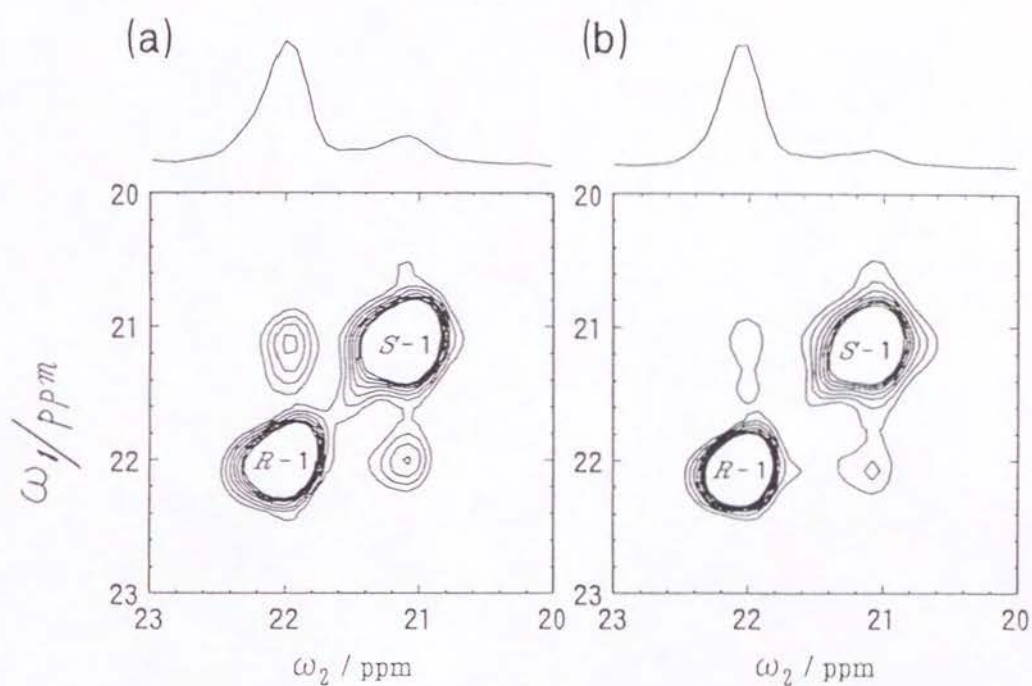


図 15 . コール酸 / V A L 包接化合物 IV のゲスト分子には、2本のメチル炭素の共鳴線が観測される。それらの信号間の2次元交換 NMR スペクトルを、26.3°C で 1.5 秒の mixing time を使って測定した。mixing time の間にデカップリング (6G) 行くと (b) のスペクトル、行わないと (a) のスペクトルが得られる。それらの上には、 $\omega_1 = 22.0 \text{ ppm}$ の cross sections が示されている。

たパルス系列中の期間 (mixing time) を 1.5 秒として行われ、得られたスペクトル中には、包接された VAL に対する 2 つの C5 信号間のクロスピークがはっきりとみてとれる。一般に、2 次元交換 NMR では、クロスピークはスピン拡散 (spin diffusion) と化学交換 (chemical exchange) から生じる。今の場合、後者の過程は、包接された VAL の配座の変化によって実現され、しかもその過程は温度をより高くするともっと頻繁に起こるようになる。そこで、温度を 41.3 °C にまで上げて 2 次元交換 NMR スペクトルを測定してみたが、明白な変化が全く見られなかった。

図 15 (b) は、mixing time の間プロトンに 6 ガウスのラジオ波磁場をかけてデカップリングしながら 26.3 °C で測定した 2 次元交換スペクトルである。今度はクロスピークの強度が図 15 (a) と比較しておおきく減少している。したがって、これらの 2 次元交換 NMR 測定結果から、観測されたクロスピークがスピン拡散過程から生じていることが明らかになった。

図 15 (b) の 2 次元交換 NMR スペクトルでは、プロトンをデカップリングしているにもかかわらずクロスピークの強度が少し残っているが、照射したラジオ波磁場の強さが 6 ガウスと弱く、そのためにデカップリングが不完全であったことが原因と考えられる。(mixing time は 1.5 秒と長いため、通常の強いデカップリングを行うことはできない。) そして、スピン拡散は異なる結晶の間では起こらないので、S-VAL 分子と R-VAL 分子はコール酸包接化合物の同じ結晶中に、一緒に存在しているかとうかがわかる。本研究のこの結論

は、コール酸／VAL包接化合物中にはS-VALのみが包接されているというX線結晶解析による研究結果を完全に否定するものである。

●包接過程

S-VALとR-VALのコール酸チャンネルへの包接過程は、競争反応とみなすことができるので、R-VALに対するS-VALの選択性を表す relative accommodation factor (RAF) は、Goldup と Smith²³の定義に従って次のように書くことができる。

$$RAF = \frac{[CA/S-VAL]/[CA/R-VAL]}{[S-VAL]/[R-VAL]} \quad (54)$$

ここに、[CA/S-VAL] は、コール酸／VAL包接化合物中で、S-VALを包接しているチャンネル内サイトの量、同様に [CA/R-VAL] は、R-VALを包接しているサイトの量である。そして、包接化合物を合成する際に用いられたVAL中のS-VALとR-VALの量を、順に [S-VAL] と [R-VAL] で表している。

包接化合物 I と II の形成に対する (RAF) の値は、Table 4 の値から求められ、それらの値は実験誤差の範囲内で一致している。このことから、包接過程が競争反応であるという仮定が、妥当なことがわかる。

自由エネルギーの違いは、下の

$$-\Delta\Delta G = RT \ln R_{AF} \quad (55)$$

で与えられ、300Kで0.4kcal/molとなる。S-VALとR-VALのエネルギーは、液体状態では同じであり、コール酸のチャネルは、包接化合物中で、S-VALに対してもR-VALに対しても共通であるから、上のエネルギーの違いは、包接化合物中におけるS-VALとR-VALのエネルギーの違いに相当する。

●各鏡像異性体の配座 (conformation)

図16 (a) と図17 (a) には、それぞれ、包接化合物 IV に包接された S-VAL と R-VAL のメチル炭素 (C5) の ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルが、1次元 SASS NMR 法により分離測定されて描かれている。ご覧のように、S-VAL と R-VAL の実験スペクトルはともに温度に依存して変化しており、それらから各鏡像異性体の分子運動を読みとることができるのだが、そのことについては後で詳しく触れることにしよう。

ここでは、最も低い測定温度 16.3 °C で測定した ^{13}C 粉末スペクトルから決まる化学シフトパラメーターについてだけ考える。それは、4つの測定温度のなかで、この温度のゲスト VAL 分子は最も安定で、そのスペクトルは静止粉末パターンにいちばん近いと考えることができるからである。シミュレーションから、 ^{13}C 化学シフトテンソルの異方性 $\Delta\sigma$ と非対称因子 η ²⁴ は、S-VAL に対して $\Delta\sigma = -18.7\text{ppm}$, $\eta = 0.00$ 、R-VAL については $\Delta\sigma = -17.5\text{ppm}$, $\eta = 0.50$ と求めることができた。 $\Delta\sigma$ の値はお互いに似通っているが、 η の値は大きく異なっている。このことは、コール酸/VAL 包接化合物中の2つの鏡像異性体のあいだに、配座の違いが存在することを示している。なぜなら、2つの鏡像異性体間には、それらが同じ配座をもつならば、同じ ^{13}C 化学シフトテンソルをとるからである。

今度は、‘計算’ という武器を使って、2つの鏡像異性体の配座について考

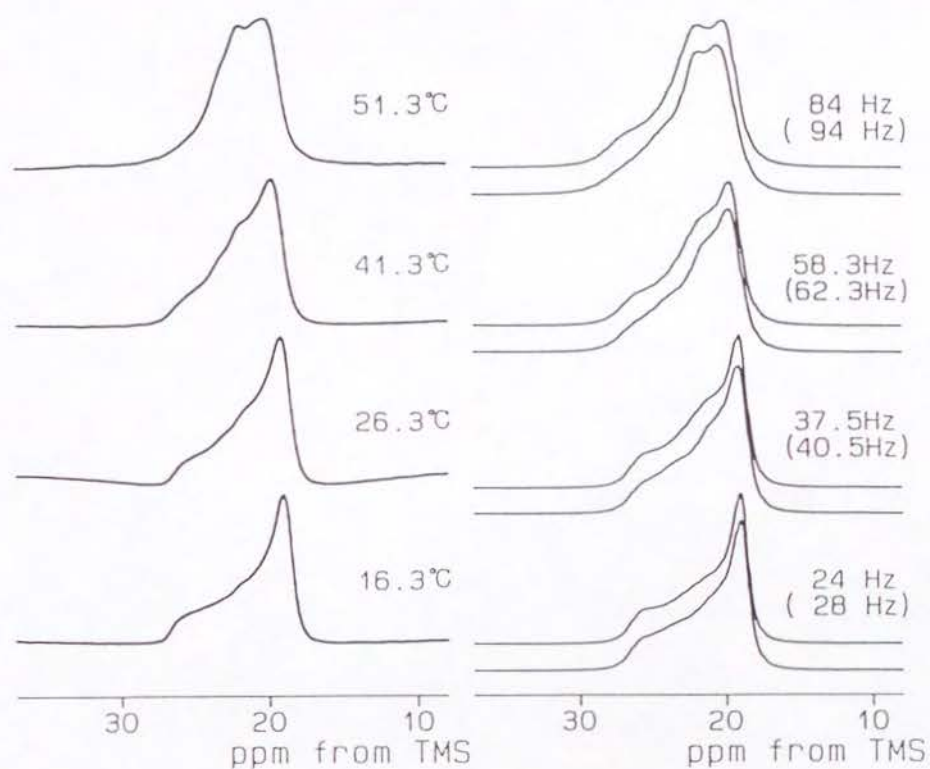


図 16 . 包接化合物 IV に含まれている S - V A L のメチル炭素に対する ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルの温度依存性。

左側が実験スペクトルで右側が計算スペクトル、計算スペクトルは、それぞれペアになっているが、上はモデル M 1 を用いて、下は M 2 を使って計算した。右肩にそれぞれの計算に用いた運動速度が示されている。() は下側のスペクトルの数値である。

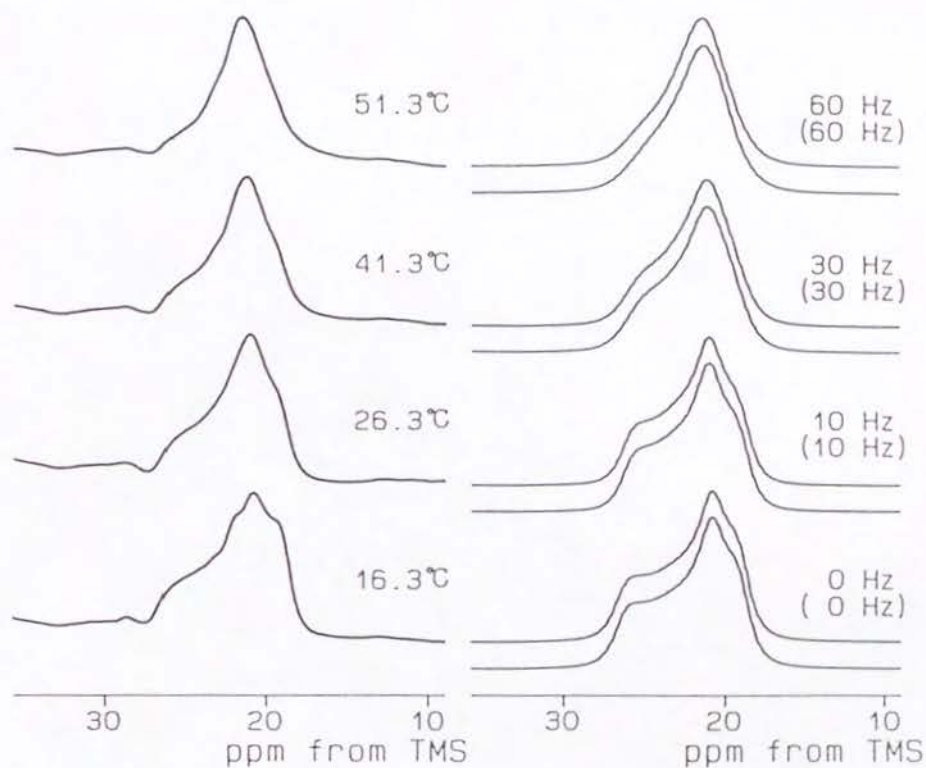
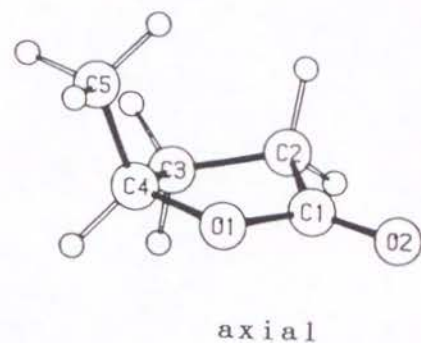
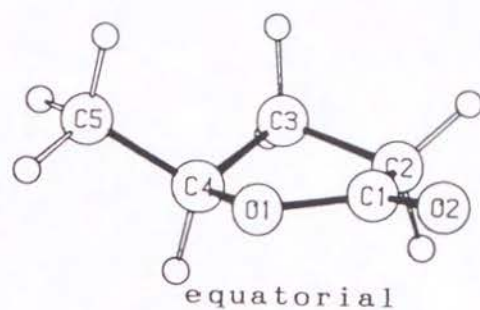


図 17. 包接化合物 IV に含まれている R-V A L のメチル炭素に対する ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルの温度依存性。

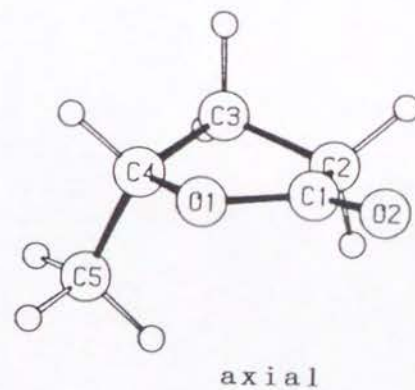
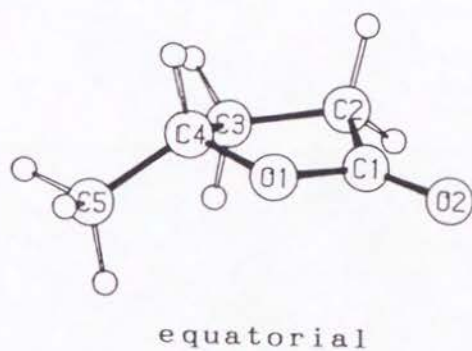
左側が実験スペクトルで右側が計算スペクトル、計算スペクトルは、それぞれペアになっているが、上はモデル M 1 を用いて、下は M 2 を使って計算した。右肩にそれぞれの計算に用いた運動速度が示されている。() は下側のスペクトルの数値である。

えてみる。‘計算’の教えるところによれば、孤立状態のVALには、2つの安定な配座が存在する：そのひとつは、VALの5員環 (five-membered ring) を赤道と見立てた場合に、メチル基が5員環から赤道面内に近い方向に伸びていおり (equatorial conformation)、もうひとつは、メチル基が伸びている方向が地軸方向に近い (axial conformation)。それらの具体的な形は図18に描かれている。2つの安定配座の幾何学的配置は、MM2分子力学計算で求めただけでなく、ab initio 分子軌道 (MO) 計算でも求めてみたところ、両方の計算結果は非常によく一致していた。MM2分子力学計算では、equatorial 配座は axial 配座よりも 0.46kcal/mol 安定であり、ab initio 分子軌道計算では 0.48kcal/mol 安定となった。また、一方の配座からもう一方に変化するときのポテンシャル障壁は、MM2分子力学計算から 1.40kcal/mol と見積もられた。さらに、ab initio 分子軌道計算が与えた安定配座をもとに、ab initio GIAO法で化学シフトテンソルも計算してみた。結果は Table 5 にまとめてある。

このテーブルから、equatorial 配座をとっているVALのC1、C4、およびC5炭素に対して計算した σ_{iso} (化学シフト等方値) と $\Delta\sigma$ の値は、VALが axial 配座をとっている状態でのそれらの値に近いが、2つの配座のC5炭素に対する η の値はお互いに違っており、実験スペクトルの結果もこれと同じ状況であった。実験から得られたVALのC5炭素に対する η の値と計算から求めた η の値と比較すると、コール酸/VAL包接化合物に包接されているS-VALの配座は equatorial、そして、R-VALの配座は axial であると結論



S - V A L



R - V A L

図 18. S - V A L と R - V A L の equatorial 配座と axial 配座。それぞれ MM2 分子力学計算から求めた。

T a b l e 5

ab initio GIAO 法を使って計算された V A L の equatorial 配座と axial 配座に対する ^{13}C 化学シフトテンソルの等方値 ($\sigma_{\text{iso}}/\text{ppm}$)、異方性 ($\Delta\sigma/\text{ppm}$)、そして非対称因子 (η)

| | <i>equatorial</i> | | | <i>axial</i> | | |
|----|-----------------------|----------------|--------|-----------------------|----------------|--------|
| | σ_{iso} | $\Delta\sigma$ | η | σ_{iso} | $\Delta\sigma$ | η |
| C1 | 19.45 | -116.47 | 0.148 | 19.24 | -116.12 | 0.122 |
| C2 | 177.87 | 23.37 | 0.854 | 180.38 | 24.39 | 0.647 |
| C3 | 178.71 | 23.21 | 0.956 | 181.22 | -22.61 | 0.808 |
| C4 | 137.64 | 46.22 | 0.658 | 138.15 | 48.28 | 0.417 |
| C5 | 186.27 | 19.71 | 0.221 | 186.04 | 20.16 | 0.882 |

づけることができる。さらに、図18を見ると、equatorial 配座をとっている S-VAL の5員環の構造が、axial 配座をとっている R-VAL の5員環の構造に非常に近いことに気づくが、このことは、5つの構成員からなるラクトンの輪の構造が、コール酸による分子認識の重要な要因であると示しているのかもしれない。

包接化合物 III に包接された VAL (S-VAL) の C4 炭素と C5 炭素についても、1次元 SASS NMR法を使うことにより、 ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルの測定を行った。そして、C4 炭素について -23.7°C で観測された粉末スペクトルのシミュレーションを行うと、 $\Delta\sigma$ と η に対してそれぞれ -42.2ppm と 0.64 という値が得られた。これらの値を Table 5 の計算値と比較すると、コール酸/VAL 包接化合物中に含まれている S-VAL の配座が、equatorial 配座であることが確認できる。 26.3°C で測定した C5 炭素の粉末スペクトルのシミュレーションからは、 $\Delta\sigma$ と η に対してそれぞれ -19.1ppm と 0.00 という値が得られた。これらの値は、低温 (16.3°C) で包接化合物 IV 中の S-VAL について得られた値とほぼ同じで、このことも S-VAL が equatorial 配座であることを支持している。

コール酸/VAL 包接化合物に包接されている S-VAL と R-VAL のあいだのエネルギーの違いは、上の各鏡像異性体の存在比率 (population) と分布 (distribution) の終わりで、包接平衡の理論に基づいて 0.4kcal/mol と求められた。これに対して、equatorial 配座の S-VAL と axial 配座の R-V

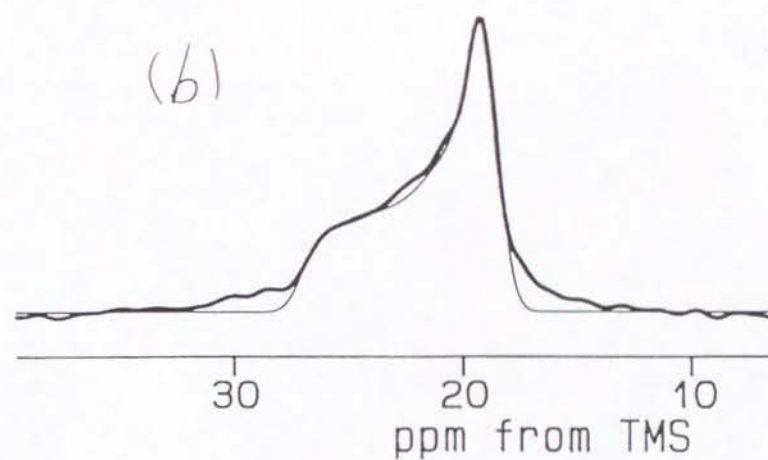
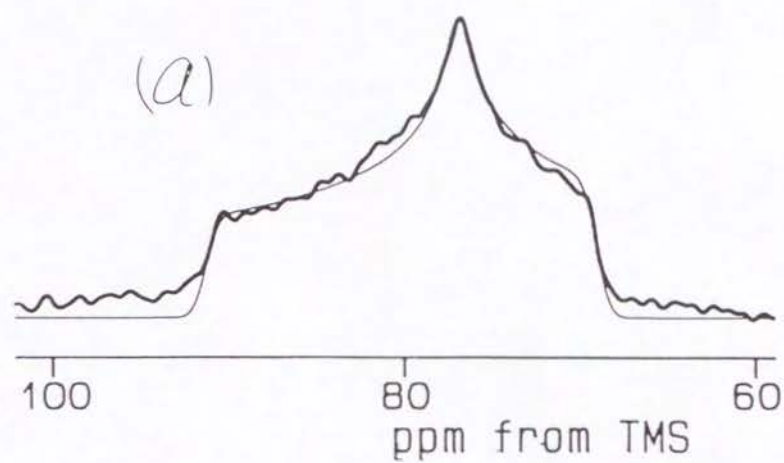


図 19 . 包接化合物Ⅲに包接されている V A L の ^{13}C 化学シフト粉末スペクトル。

(a) エーテル炭素の粉末スペクトル、 -23.7°C で測定。

(a) メチル炭素の粉末スペクトル、 26.3°C で測定。

ALのエネルギーの違いを孤立状態で計算すると、0.5kcal/mol となる。それゆえ、ホスト分子コール酸は、ゲスト分子VALのS体には equatorial 配座を、R体には axial 配座をチャンネル中でとらせることにより、2つの鏡像異性体間にエネルギー差を産みだし、それをもとにVALの光学分割を行っていると考えられる。

●各鏡像異性体の分子運動

包接化合物 IV に包接されている S-VAL および R-VAL の C5 炭素について、 ^{13}C 化学シフト粉末スペクトルをいろいろな温度で測定した結果が、それぞれ図 16 と図 17 に既に示されているが、著者はこれらのスペクトルを解析して、ホストコール酸のチャネル中で各鏡像異性体が行っている分子運動に関する情報を手にいれた。それについてこれから説明する。

まず S-VAL の粉末スペクトルをながめてみよう。一般に、分子に運動が存在してそれが激しくなると、粉末スペクトルの強度は化学シフト等方値の位置に向かって集まっていき、等方値のピークが明らかになる頃には、もともと化学シフトテンソルの主値の位置に存在していた 2 つのエッジは消滅している。ところが、この場合は、分子の運動によって $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ の位置にもとからあったエッジがまだかき消されていない段階で、もうすでに等方値の位置にピークが現れ、そのエッジと共存している。これは、基礎となる理論で^{18,19}述べたように、包接された分子が等方的におかれた有限個のサイト間で分子全体の再配向を行っていることを示す証拠である。それゆえ、分子の運動モデルとして、(M1) 正八面体の各頂点におかれたサイト間の再配向 (octahedral jump model) と (M2) 正四面体の各頂点におかれたサイト間の再配向 (tetrahedral jump model) を使って、実験スペクトルのシミュレーションを行ってみた¹⁸。得られた計算スペクトルは、実験スペクトルに比べて、 σ_{33} 位置のエッジが強

調べられ、一方、等方値と σ_{33} 位置のあいだは、実験スペクトルよりも強度が小さかった。とがったエッジはコンボリューションによりなくすことができるが、その場合には、等方値に位置と σ_{11} 位置に2本に分かれていたピークの分裂もなくなってしまい、結局うまくいかない。

そこで、Alexander らの方法¹⁹に従い、計算スペクトルに再配向運動の効果だけでなく、適当な rotational diffusion の効果も加えてみた。図16(b)がその結果で、実線が octahedral jump を行っている分子のスペクトルに rotational diffusion の効果を加えてできた計算スペクトル、点線は tetrahedral jump を行っている分子のスペクトルに rotational diffusion の効果を加えてできた計算スペクトルである。これを見れば、どちらのモデルで計算しても、実験スペクトルを非常によく再現することがわかる。右肩の数値は jump の速度（括弧内は下側のスペクトルに対応する）で、加えられた rotational diffusion の速度は 1.3 から 2.3Hz と比較的小さな値であった。

これに対して、R-V ALの粉末スペクトルは、S-V ALほどはっきりした特徴をもたないので、‘基礎となる理論’で紹介したいろいろな運動モデルを用いてシミュレーションを行ってみた。すると、この場合も、S-V ALに使った2つのモデルによる計算スペクトルが、最も実験スペクトルに近かった。

上のことから、S-V ALとR-V ALの実験スペクトルはともに、M1のモデルでもM2のモデルでも、よく再現することができるわけだが、今の段階

では、どちらのモデルがより適切であるかはわからない。さらに、正確には、どちらのモデルも現実的とはいえない。というのは、コール酸のチャンネルと各鏡像異性体は、ともに非対称だからである。しかし、ここで重要なことは、R-VALもS-VALもほとんど等方的に分布した有限個のサイトあいだを再配向しているということで、このことは間違いないであろう。

終わりに、`各鏡像異性体の配座`の終わりのほうで述べたことを再びとり上げよう。そこでは、包接化合物 III に包接されている S-VAL C5 炭素の 26.3 °C で測定された粉末スペクトルが、16.3 °C で観測された IV の中に含まれている S-VAL の C5 炭素粉末スペクトルに非常に近いことが示された。これから、III に包接されている S-VAL が、IV 中の S-VAL よりもおそい運動を行っていることがわかる。さらには、ホストコール酸のチャンネルの中の S-VAL は、R-VAL もまたコール酸チャンネルに包接されていると、より動きやすくなるとも言えよう。このことから、2つの鏡像異性体が同じコール酸の結晶中に一緒に存在することがわかる。

§3 結論

正八面体の頂点におかれたサイト間の再配向運動の速度 (図 16 (b) と図 17 (b) に示されている) を温度の逆数に対してアレニウスプロットすると (図 20)、再配向運動の障壁は、S-VAL と R-VAL についてそれぞれ $6.5 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ と $13.8 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$ と見積もることができる。それ故、コール酸/VAL 包接化合物中で、S-VAL は R-VAL よりも速く再配向運動を行っている。

一般には、ホストに好まれてたくさん包接される異性体は、ホストのチャネルあるいはキャビティにぴったりと適合して、そのためにもうひとつの異性体に比べて動きが鈍くなる (例 tri-o-thymotide clathrates²⁵) というふうに見えるが、この現象は、その考え方に反対するものであると言えよう。

最後に、51.3 °C よりも上の温度におけるゲスト分子の振る舞いについて紹介しておこう。61.3 °C で包接化合物 IV の CPMAS スペクトルを測定すると、S-VAL の信号も R-VAL の信号も見られない。ところが、同じ温度で、¹³C にダイレクトに 90° パルスをかけて MAS スペクトルを見てみると、今度は 21.5 ppm の位置、つまり包接化合物中で S-VAL と R-VAL の C5 が示す化学シフトの平均値の所に非常にシャープな単一の吸収線が現れる。このことから、61.3 °C で両方の鏡像異性体は液体状態にあり、equatorial 配座と

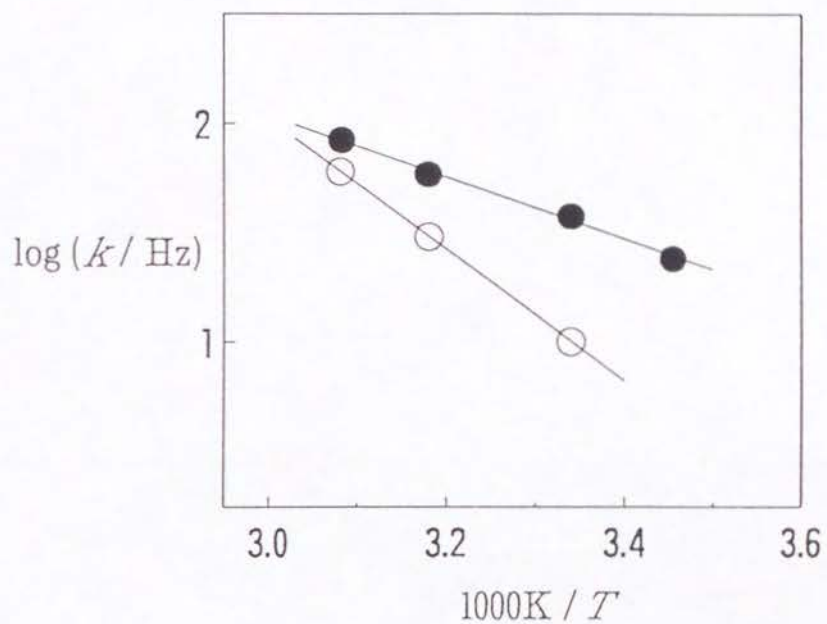


図 20 . 図 16 と 17 で、M 1 モデルを使った実験スペクトルのシミュレーションから得られた速度定数を、温度の逆数に対して plot したもの。S - V A L と R - V A L のデータをそれぞれ黒丸と白丸で示してある。

axial 配座のあいだで急激な配座交換を行っていることがわかる。さらに、51.3 °Cと 61.3 °Cのあいだに相転移が存在することも予想される。

第5章 終わりに

本研究が今までに明らかにしたことをまとめると次のようになる。3章においては、固体NMR法を用いて、 β -CD/フェロセン包接化合物に含まれたフェロセン分子の挙動を調べた。そして、いろいろな角度から研究された全ての結果を、うまく説明することができるモデルを導くことができた。4章ではコール酸に包接されたVALを研究対象にとり上げ、固体NMR法を使った測定と、計算（分子力学計算と *ab initio* 計算）から、VALの2つの鏡像異性体が同じ結晶中に存在することをはじめとして、ゲスト分子の配座や運動状態を明らかにした。

ここで強調したいことは、上のようなゲストのフェロセン分子やゲストのVAL分子について情報は、固体NMR法、とりわけ1次元SASS NMR法による測定を、温度を変化させて行うことにより、はじめて手に入れるができたということである。X線結晶解析、元素分析、液体状態でのNMR測定、光学純度測定などの既存の測定法を組み合わせただけでは、決して上のようなことはわからなかったであろう。

既存の測定法を組み合わせることは、家の1階から景色をながめることにたとえられる。いくらいろいろと物質を取り替えてみても得られる情報は限られたものである。ところが、家の2階に上って景色をながめると、ぱっと視野が広がり、いままで見えなかったものが見えるようになる。同様に、全く新しい

測定法すなわち測定装置を開発すると、既存の測定法では得られないまったく新しい情報が得られるのである。

著者は、この新しい方法論の開発に非常に魅力を感じる。化学は基本的に物質を追求する学問であるが、数限りない物質を今現在存在する測定法を組み合わせるよりも、今度は3階に上って景色を眺めてみたい。きっとすばらしい景色が広がっていることだろう。

謝辞

この研究に関してご指導を賜りました寺尾武彦教授並びに構造化学 今城文雄助手に、心から御礼申し上げます。大阪大学の原田博士には研究に関する有益な助言を頂き、大阪市立大学の樋口教授、岐阜大学の宮田教授ならびに東京工業大学の三木教授からは、X線データを送って頂きました。また、構造化学 小原繁助手には、貴重な時間を割いて *ab initio* 計算をして頂きました。さらに、同じ研究室の芦田淳研修員には、1D SASS法の原理ならびに実行法について教えを受けました。この場においてこれらの方々に心より御礼申し上げます。

参考文献

1. Harada, A. and Takahashi, S., J. Inclusion Phenom. 2 (1984) 791; J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1984) 645; Harada, A.; Hu, Y.; Yamamoto, S.; and Takahashi, S., J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1988) 729.
2. Imashiro, F.; Kuwahara, D.; Kitazaki, N. and Terao, T., Magn. Reson. Chem. 30 (1992) 796.
3. Higuchi, T.; Hirotsu, K.; Odagaki, Y.; Structures and Reactions of Macrocyclic Inclusion Compounds in Reaction of Molecular Crystals (Japanese) Ohashi, Y. Ed. (Realize Inc., Tokyo, 1992) p 303.
4. Ashida, J.; Nakai, T. and Terao, T., Chem. Phys. Lett. 168 (1990) 523.
5. Iwamiya, J. H.; Davis, M. F. and Maciel, G. E., J. Magn. Reson. 88 (1990) 199.
6. Takegoshi, K., private communications.
7. Torchia, D. A., J. Magn. Reson., 30 (1978) 613.
8. Miyata, M.; Shibakami, M.; Goonewardena, W.; Takemoto, K. Chem. Lett. (1987) 605. Miki, K.; Masui, A.; Kasai, N.; Miyata, M.; Shibakami,

- M.: Takemoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6594. Miyata, M.: Shibakami, M.: Chirachanchai, S.: Takemoto, K.: Kasai, N.: Miki, K. *Nature*, 343 (1990) 446. Miyata, M.: Sada, K.: Hori, S.: Miki, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 219 (1992) 71.
9. Miyata, M.: Shibakami, M.: Takemoto, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988) 655.
10. Miki, K.: Kasai, N.: Shibakami, M.: Takemoto, K.: Miyata, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 1757.
11. Ashida, J.: Nakai, T.: Terao, T. *Chem. Phys. Lett.*, 168 (1990) 523. Iwamiya, J. H.: Davis, M. F.: Maciel, G. E. *J. Magn. Reson.*, 88 (1990) 199. Imashiro, F.: Kuwahara, D.: Kitazaki, N.: Terao, T. *Magn. Reson. Chem.* 30 (1992) 796.
12. Ditchfield, R. *Mol. Phys.* 27 (1974) 789. McMichael Rohlffing, C.: Allen, L. C.: Ditchfield, R. *Chem. Phys.* 87 (1984) 9. Chesnut, D. B.: Phung, C. G. *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 6238.
13. Cardellicchio, C.: Fiandanese, V.: Marchese, G.: Ronzini, L.: *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 2053.
14. Podraza, K. F. *J. Heterocyclic Chem.* 24 (1987) 293.

15. Kuwahara, D.; Imashiro, F.; Terao, T. *Chem. Phys. Lett.* in press.
16. Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8127. Allinger, N. L.; Yuh, Y. H. *QCPE Bull.* 1981, 13, 395.
17. Obara, S.; Honda, M.; Nakano, H.; Sakano, F.; Takada, S.; Miyake, Y.; Sato, K.; Nakajima, T. a library program 202 Y4/KOTO91 at the Data Processing Center of Kyoto University (1991).
18. Spiess, H. W. *Chem. Phys.* 6 (1974) 217. Abragam, A. *The Principles of Nuclear Magnetism*; Clarendon: Oxford, 1961; p 447.
19. Alexander, S.; Baram, A.; Luz, Z. *Mol. Phys.* 27 (1974) 441.
20. Freed, J. H.; Bruno, G. V.; Polnaszek, C. F. *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 3385.
21. Pirkle, W. H.; Sikkenga, D. L.; Pavlin, M. S. *J. Org. Chem.* 42 (1977) 384.
22. Ernst, R. R.; Bodenhausen, G.; Wokaun, A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*; Clarendon: Oxford, 1987; p 534.
23. Goldup, A.; Smith, G. W. *Sep. Sci.* 6 (1971) 791. Harrington, K. J. *Sep. Sci. Tech.* 17 (1982-83) 1443.

24. Haeberlen, U. *Advan. Magn. Reson. Supplement 1*; Academic: New York, 1976; p 9.
25. Ripmeester, J. A.; Burlinson, N. E. *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3713.
Facey, G.; Ripmeester, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 1585.